UNIVERSITÉ DE NANCY I
Groupe Sciences

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 5471

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel CHARLES
Ingénieur Civil des Mines

SUJET

Détermination du volume de formation d'une lacune dans l'or et le platine par trempe sous haute pression de gaz rare. Comportement de l'hélium dans l'or.

Soutenue le 18 Décembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. M. GERL — *Président*

Y. ADDA
J. DELAPLACE
B. DEVIOT
J. HILLAIRET
Mlle V. LEVY

Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0009

UNIVERSITÉ DE NANCY I
Groupe Sciences

N° d'enregistrement au C.N.R.S. : A.O. 5471

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel CHARLES
Ingénieur Civil des Mines

SUJET

Détermination du volume de formation d'une lacune dans l'or et le platine par trempe sous haute pression de gaz rare. Comportement de l'hélium dans l'or.

Soutenue le 18 Décembre 1973, devant la Commission d'Examen

JURY

MM. M. GERL — *Président*

Y. ADDA
J. DELAPLACE
B. DEVIOT
J. HILLAIRET
Mlle V. LEVY

Examinateurs

UNIV. LEIDEN BIBL.

"Quand j'aurais la science de tous les
mystères et toute la connaissance,
si je n'ai pas l'amour, je ne suis rien"

La Bible

1ère lettre de Paul aux Corinthiens
Chap. 13, verset 2.

A Nadine,

à Jean-Philippe.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. Il a été entrepris au Département de Métallurgie et achevé au Département de Recherche Fondamentale.

Le sujet a été proposé par Monsieur Y. ADDA, Chef de la Section de Recherches de Métallurgie Physique au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance, pour les moyens qu'il m'a donnés d'entreprendre ces recherches, pour l'intérêt qu'il a porté à leur déroulement et pour l'encadrement scientifique qu'il m'a assuré, en particulier lors de discussions où j'ai pu bénéficier de sa haute compétence.

Je tiens à adresser aussi mes vifs remerciements à Monsieur D. DAUTREPPE, Chef du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et à Monsieur J. PAULEVE, Chef de la Section de Physique du Solide, pour les nombreux aspects de l'aide qu'ils m'ont accordée en vue de développer le sujet et de le mener à son terme.

J'exprime mes remerciements profonds à Monsieur le Professeur M. GERL qui a bien voulu examiner cette étude et présider le jury.

Monsieur le Professeur B. DEVIOT a dirigé le déroulement de ce travail en me faisant bénéficier de son expérience par de précieux conseils. Je l'en remercie bien vivement.

Je voudrais également souligner la contribution à l'aboutissement de ces recherches qu'ont apportée Messieurs J. DELAPLACE et J. HILLAIRET. Monsieur J. DELAPLACE a dirigé cette étude dans son début. Son appui constant a été un encouragement apprécié et sa compétence s'est traduite par des conseils fructueux. Monsieur J. HILLAIRET a assuré avec dynamisme la direction de la suite des travaux et a animé des séances de travail très

enrichissantes. Il a eu aussi une part efficace dans la critique de la rédaction de ce mémoire. A tous deux j'exprime ma gratitude, en les remerciant pour l'ambiance de travail épanouissante qu'ils ont créée.

Que tous ceux qui m'ont apporté leur concours lors de la préparation de cette thèse soient aussi remerciés. Je pense avec reconnaissance à Monsieur M. BEYELER, de la Section de Recherches de Métallurgie Physique. Il m'a fait bénéficier de son expérience de la technique des hautes pressions. De plus, il a permis la détermination des courbes résistance-température-pression dans les métaux étudiés. Il s'est aussi intéressé aux dosages d'hélium effectués au Service d'Etudes Analytiques du C.E.N/Fontenay-aux-Roses. Je pense aussi à Mademoiselle V. LEVY, de la S.R.M.P., que je veux également remercier vivement. C'est elle qui a pris en charge les observations de microscopie électronique,dont l'importance a été déterminante dans ce travail. De plus, elle m'a fait profiter de ses connaissances dans le domaine des gaz rares dans les métaux.

Monsieur L. TRABUT m'a aidé dans la mise au point des appareillages. Monsieur C. MAIRY a réalisé une partie du travail expérimental, avec minutie et patience. Je les remercie bien sincèrement ainsi que Monsieur G. MARTIN pour son aide en électronique.

Merci également à tous ceux qui ont été des collaborateurs plus occasionnels mais non moins appréciés, ainsi qu'à mes camarades de travail dont la disponibilité a été un soutien notable.

A tous j'adresse de nouveau mes remerciements, sans oublier Madame M. LEFEUVRE, ainsi que Madame D. VACHER, Mademoiselle BOULY et le Secrétariat de Physique du Solide, et toutes les autres personnes qui ont participé à la présentation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS UN METAL 3

I.1. Définition et sens physique 3

I.1.1. Volume de formation et thermodynamique 3

I.1.2. Volume de formation et relaxation du réseau 5

I.2. Approches théoriques 6

I.2.1. Structure électronique de la lacune 6

I.2.2. Modèles atomiques 8

I.2.3. Statique du réseau 10

I.3. Approches expérimentales 13

I.3.1. Mesure directe : trempe sous haute pression 13

I.3.2. Mesure des volumes d'autodiffusion et de migration 14

I.3.3. Autres méthodes 17

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 20

II.1. Production de hautes pressions 20

II.1.1. Description de l'appareil 20

II.1.2. Points particuliers 21

II.1.3. Fonctionnement 22

II.2. Echantillons 22

II.2.1. Géométrie 22

II.2.2. Disposition 23
II.2.3. Pureté 24
II.2.4. Traitement préliminaire 25

II.3. Température de trempe 26

II.3.1. Influence de la pression sur la loi résistance-température 26
II.3.2. Chauffage, régulation, mesure 28
II.3.3. Fluctuations thermiques 28
II.3.4. Gradients de température 29

II.4. Vitesse de trempe 30

II.4.1. Variation avec la pression 30
II.4.2. Contraintes thermiques 31

II.5. Mesures de résistivité électrique 32

II.5.1. Mesures à 77 K 32
II.5.2. Mesures à 4 K 33

CHAPITRE III : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS L'OR 35

III.1. Recherche des meilleures conditions d'étude 36

III.1.1. Influence du temps de maintien à la température de trempe 36
III.1.2. Restauration isochrone de la résistivité retenue par trempe sous pression 37

III.2. Résultats expérimentaux 38

III.2.1. Enthalpie de formation des lacunes 39
III.2.2. Volumes de formation à différentes températures 40
III.2.3. Commentaires sur l'incertitude expérimentale 40

III.3. Causes possibles de variation avec la température du volume de formation mesuré 41

III.3.1. Existence de complexes lacune-lacune et lacune-impureté 41
III.3.2. Variations intrinsèques : coefficient de dilatation thermique des lacunes 42

III.4. Valeur vraie du volume de formation d'une lacune 43

III.4.1. Discussion de la valeur obtenue 43
III.4.2. Relaxation des atomes autour d'une lacune 46

CHAPITRE IV : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LE PLATINE 50

IV.1. Etude préliminaire : énergie de formation d'une lacune 50
IV.2. Volume de formation d'une lacune 52
IV.3. Discussion 53

IV.3.1. Mesure de paramètre cristallin après trempe 54
IV.3.2. Trempe sous haute pression 55

CHAPITRE V : ETUDE DE L'HELIUM DANS L'OR TREMPÉ SOUS PRESSION 58

V.1. Généralités sur les gaz rares dans les métaux 58

V.1.1. Solutions solides gaz-métal 59
V.1.2. Précipitation en bulles à partir de solutions sursaturées 61
V.1.3. Méthodes usuelles pour introduire un gaz rare dans un métal 63

V.2. Mise en évidence de la présence d'hélium dans l'or trempé sous pression 64

V.2.1. Influence du gaz sur la résistivité trempée 64
V.2.2. Examen en microscopie électronique : existence de bulles de gaz 66
V.2.3. Nature du gaz présent 68

V.3. Comportement de l'hélium dans l'or trempé sous pression 69

V.3.1. Interprétation des résultats obtenus 69
V.3.2. Perspectives d'étude 73

CONCLUSION 76

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Le volume de formation d'une lacune dans un réseau cristallin reflète la relaxation qui se produit au voisinage d'un site lacunaire.

L'étude présentée dans ce mémoire a été entreprise dans le but de déterminer expérimentalement cette grandeur dans des métaux comme l'or et le platine. Pour ce faire, nous avons mis en oeuvre une technique de trempe sous haute pression de gaz rare. Ces conditions particulières nous ont amenés à aborder la question de la pénétration de gaz dans le métal.

Le thème de ce travail se situe donc à un carrefour. D'une part, il se rattache à l'étude des forces interatomiques dans un réseau cristallin, qui pose un problème essentiel aux théoriciens. D'autre part, il est lié à la question du comportement des gaz rares dans les métaux, qui est l'objet d'investigations de plus en plus nombreuses.

Pour expliciter le premier aspect, nous commencerons par préciser la définition du volume de formation d'une lacune et son lien avec la relaxation du réseau. Nous rappellerons les divers types de calcul utilisables pour estimer ce volume et les difficultés qu'ils présentent, ce qui situera l'intérêt d'une détermination expérimentale. La méthode adoptée consiste à étudier, pour une température donnée, l'effet de la pression sur la concentration de lacunes, au moyen de mesures de résistivité électrique après trempe. Les pressions requises atteignent plusieurs kilobars. Tout ceci fait l'objet du chapitre I. Le chapitre II donne le détail de

la technique expérimentale. Cette technique est de mise en oeuvre délicate. C'est ce qui peut expliquer qu'elle ait été employée seulement pour un nombre très limité de métaux. Au début de ce travail, seul l'or avait été étudié par ce moyen. Au chapitre III, nous présentons une nouvelle détermination que nous avons faite du volume de formation d'une lacune dans l'or, en mettant l'accent sur le choix des conditions expérimentales. Nous nous sommes alors intéressés au cas du platine, métal où le volume de formation n'était pas connu (chapitre IV).

Quant à la pénétration du gaz dans le métal, elle a été suggérée par l'incidence que l'atmosphère de trempe avait sur les déterminations précédentes, tout au moins dans des conditions bien précises. Il s'est avéré que l'hélium jouait un rôle particulier. Nous verrons au chapitre V comment l'utilisation combinée des résultats de résistivité, de spectrométrie de masse et de microscopie électronique a permis de préciser les quantités d'hélium mises en jeu et d'étudier le comportement de ce gaz dans l'or.

CHAPITRE I

VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS UN METAL

I.1. Définition et sens physique

Le volume de formation d'une lacune dans un métal est la variation totale du volume extérieur du cristal qui se produit lorsqu'une lacune y est créée. Nous le désignerons par V^F.

I.1.1. Volume de formation et thermodynamique

Ce volume V^F est une caractéristique thermodynamique de la lacune qui apparaît dans l'expression de l'enthalpie libre de formation de celle-ci :

$$G^F = U^F - TS^F + p\,V^F \qquad /1/$$

U^F et S^F désignent respectivement l'énergie et l'entropie de formation de la lacune. T est la température absolue, p la pression.

Nous allons montrer que le volume considéré est rigoureusement égal à la dérivée partielle de l'enthalpie libre de formation par rapport à la pression, à la condition que le métal se trouve en état d'équilibre thermodynamique.

Soit ΔV l'augmentation de volume due à n lacunes. On a :

$$\Delta V = n\,V^F \qquad /2/$$

En désignant par ΔG l'accroissement d'enthalpie libre correspondant, on peut aussi écrire :

$$\Delta V = \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right]_T = \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right]_{T,n} + \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right]_{T,p} \left.\frac{\partial n}{\partial p}\right]_T \qquad /3/$$

Or la condition d'équilibre est :

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right]_{T,p} = 0 \qquad /4/$$

D'autre part, ΔG a pour expression :

$$\Delta G = n\, G^F - TS^c$$

où S^c, entropie de configuration due aux lacunes, ne dépend que de leur nombre*.

Par suite :

$$\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right]_{T,n} = n \left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T$$

La relation /3/ s'écrit alors :

$$\Delta V = n \left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T \qquad /5/$$

La comparaison des relations /2/ et /5/ donne :

$$\boxed{V^F = \left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T} \qquad /6/$$

---

* C'est en explicitant l'entropie S^c [1] et en appliquant la condition d'équilibre /4/ que l'on obtient l'expression classique donnant la concentration de lacunes à l'équilibre :

$$C_L = \exp\left(-\frac{G^F}{kT}\right) \qquad /4'/$$

où k est la constante de Boltzman

La relation /6/ est parfois posée comme définition du volume de formation. Nous venons de montrer que pour un cristal à l'équilibre, cette définition et la définition initiale sont équivalentes. Nous verrons bientôt que cette expression /6/ est fondamentale pour la détermination expérimentale du volume de formation.

I.1.2. Volume de formation et relaxation du réseau

Pour situer l'intérêt du volume de formation d'une lacune, il faut considérer le processus atomique de sa création. Pour former une lacune, un atome quitte un site du réseau et va se fixer à la surface, en un décrochement de celle-ci de manière à ne pas modifier l'énergie superficielle. Le volume du cristal augmente alors d'une quantité égale à un volume atomique v_{at} (figure 1a). Il est bien clair que si rien d'autre ne se passait, la considération du volume de formation n'aurait que peu d'intérêt.

Mais en réalité, dans une zone limitée entourant le site vacant, les forces d'interaction entre atomes sont modifiées et il en résulte un réarrangement local des ions qui affecte quelques couches de proches voisins. C'est cette relaxation locale qu'il est intéressant de connaître. Elle contribue en effet à l'énergie de la lacune, mais aussi à sa résistivité électrique, à ses interactions avec d'autres défauts : lacunes, impuretés, dislocations. Le réarrangement local se transmet à l'ensemble du cristal en donnant lieu à une variation algébrique du volume total que nous appellerons volume de relaxation macroscopique V^R (figure 1b).

D'après ce qui précède :

$$\boxed{V^F = v_{at} + V^R} \qquad /7/$$

Le volume de formation d'une lacune est donc directement relié à la relaxation du réseau autour d'un site lacunaire. Il a été l'objet de divers calculs que nous allons présenter maintenant.

$$V^F = \mathcal{V}_{at.} + V^R$$

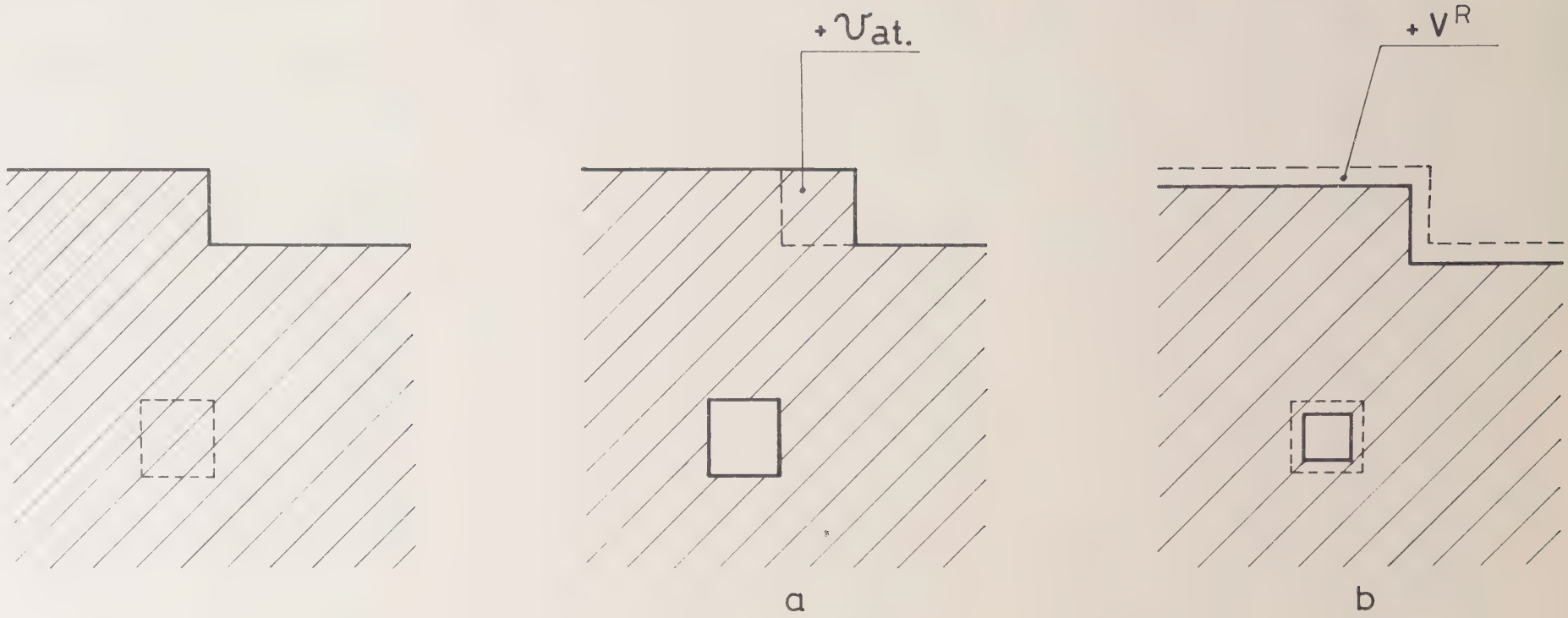


Fig. 1 - Volume de formation d'une lacune et relaxation du réseau.

I.2. Approches théoriques

D'après la relation /7/, le volume V^F est connu dès que l'on connaît le volume de relaxation. La détermination de ce dernier comporte deux phases : calcul des déplacements des atomes au voisinage d'une lacune, puis passage au plan macroscopique. Nous allons indiquer le principe des méthodes existantes.

I.2.1. Structure électronique de la lacune

Supposons le métal normal, de valence Z. Désignons par e la charge de l'électron. La lacune est représentée comme une impureté de charge $-Z|e|$. Les électrons de conduction écrantent cette charge. Le potentiel perturbateur introduit par la lacune comporte donc le terme électrostatique coulombien et un terme d'écran.

Soit P(r) l'énergie potentielle d'un électron dans le champ de la lacune. FRIEDEL [2] indique que P(r) présente à grande distance des oscillations qui décroissent comme r^{-3}. La figure 2 donne les variations de P(r) en fonction de $k_F r$. La décroissance en r^{-3} rend légitime de considérer seulement l'action du potentiel sur les ions premiers voisins de la lacune.

Sur chaque premier voisin, situé à distance r_0 de la lacune, le potentiel exerce une force $\overrightarrow{F(r_0)}$ donnée par la relation :

$$\overrightarrow{F(r_0)} = Z \left.\frac{dP}{dr}\right]_{r = r_0} \qquad /8/$$

le sens positif allant de la lacune vers le voisin.

Nous avons indiqué sur la figure 2 la position des premiers voisins pour divers métaux monovalents (Na, K, Li, Ag, Au, Cu), bivalents (Zn, Mg) et trivalents (Be, Al). Pour les métaux monovalents, la pente $\left.\frac{dP}{dr}\right]_{r = r_0}$ est négative. La relation /8/ laisse prévoir une relaxation centripète. Le résultat est le même dans le cas des métaux bivalents : la pente $\left.\frac{dP}{dr}\right]_{r = r_0}$ est négative, plus faible que précédemment en valeur absolue, mais Z passe

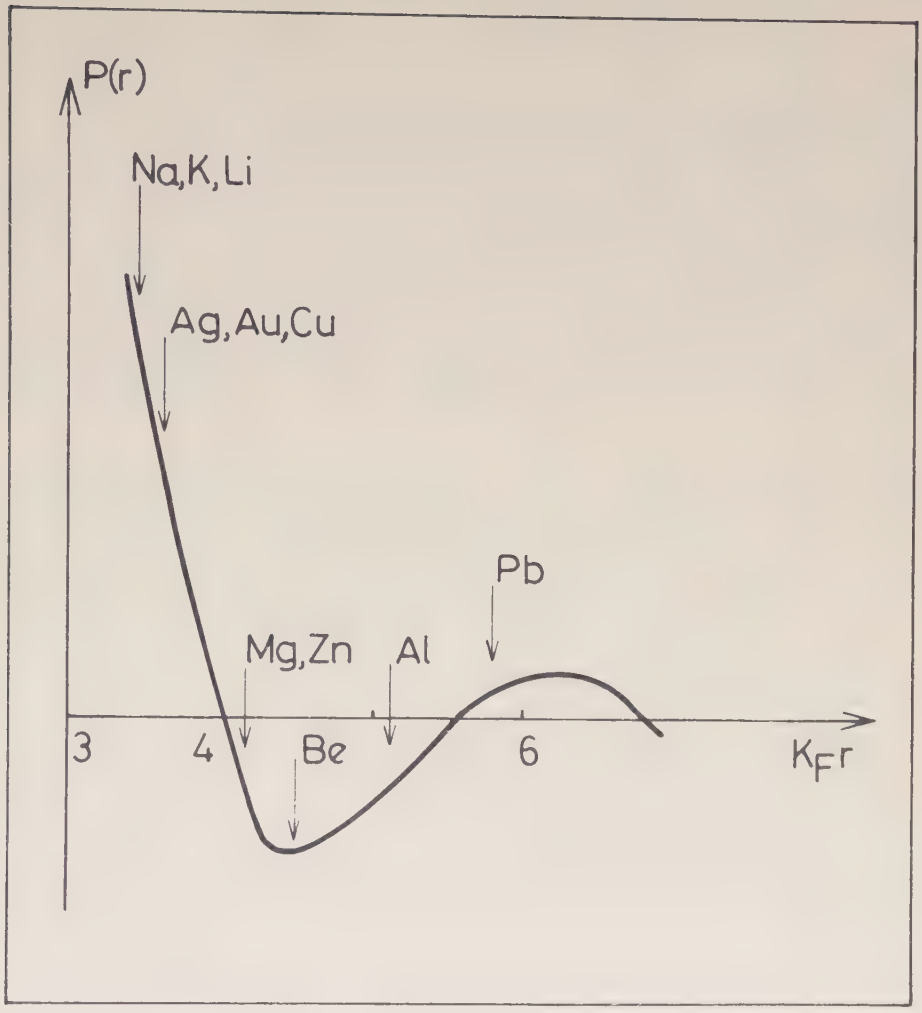


Fig. 2 - Energie potentielle d'un électron dans le champ de la lacune, en fonction de $k_F r$.
k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi,
r la distance au site lacunaire.

Les flèches donnent la position des ions premiers voisins dans les métaux indiqués.

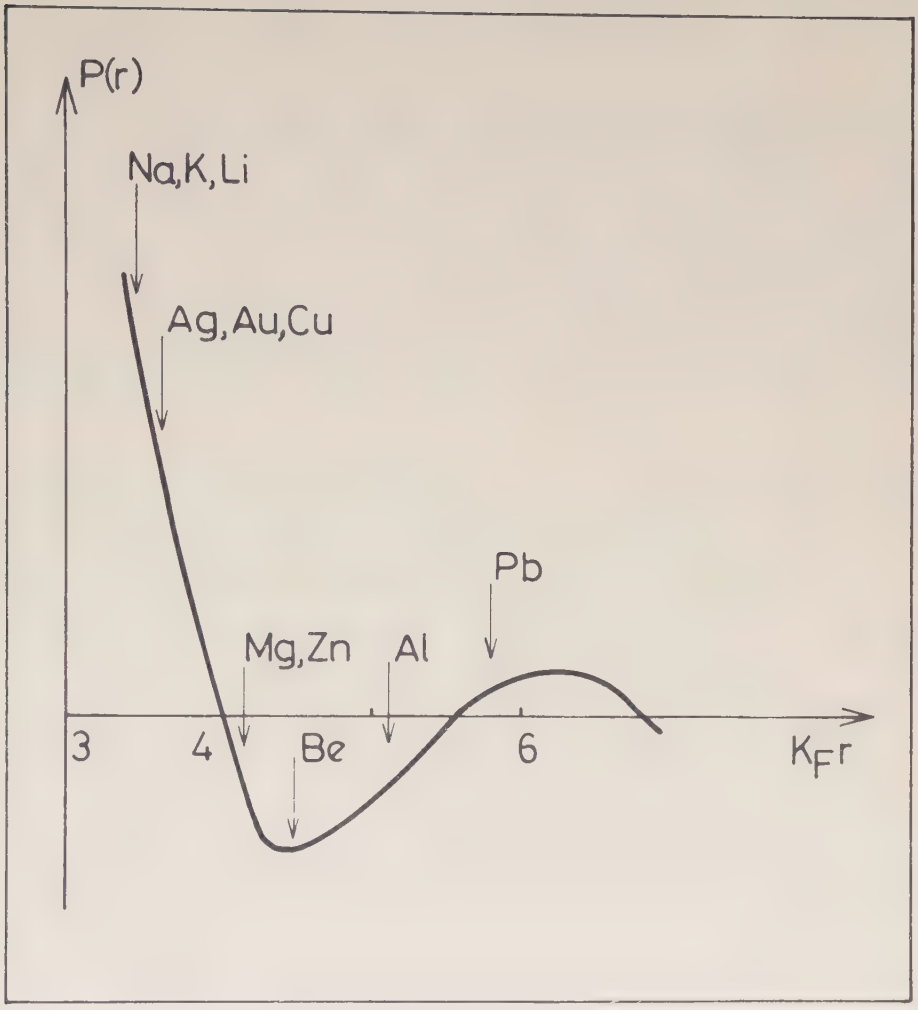


Fig. 2 - Energie potentielle d'un electron dans le champ de la lacune, en fonction de $k_F r$.
k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi,
r la distance au site lacunaire.

Les flèches donnent la position des ions premiers voisins dans les metaux indiqués.

de la valeur 1 à la valeur 2. Enfin, pour un métal trivalent, $\left.\frac{dP}{dr}\right]_{r = r_0}$ est voisin de zéro ou faiblement positif. Cela correspond à une relaxation presque nulle, éventuellement légèrement centrifuge.

a) Définition et calcul d'un volume local de relaxation

Pour donner une valeur numérique du déplacement des premiers voisins de la lacune, on considère le cristal comme un continuum élastique et isotrope. Toute surface qui entoure le défaut subit alors, en milieu infini, une dilatation indépendante de sa position. On peut donc parler de volume local de relaxation. Nous désignerons ce volume par v^r.

Dans le cas précis envisagé ici on considère comme surface entourant le défaut, la sphère de rayon r_0 qui porte les premiers voisins. Le volume v^r est alors la variation du volume de cette sphère sous l'action de la force exercée sur l'ensemble des premiers voisins. Si z est le nombre de ces derniers, la force en question est $z.\overrightarrow{F(r_0)}$. Supposons cette force répartie uniformément sur la sphère sous forme d'une pression. En admettant comme valable au niveau atomique la notion de compressibilité du réseau, il est possible de calculer simplement v^r à partir de cette pression. En désignant par β le coefficient de compressibilité isotherme du métal, nous trouvons pour expression de v^r :

$$\boxed{v^r = \frac{\beta}{3} z\, r_0\, \overline{F(r_0)}} \qquad /9/$$

b) Calcul du volume de relaxation macroscopique V^R

La théorie de l'élasticité appliquée aux défauts ponctuels (ESHELBY [3]) indique que la condition de contraintes nulles à la surface libre du cristal est équivalente à l'existence de forces - image qui introduisent un facteur amplificateur g. On peut écrire :

$$\boxed{\begin{aligned} V^R &= g\, v^r \quad \text{avec} \\ g &= 3\,\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \end{aligned}} \qquad /10/$$

σ est le coefficient de Poisson du métal. En lui donnant la valeur $\frac{1}{3}$ caractéristique des métaux en général, on trouve :

$$g \simeq \frac{3}{2}$$

Le résultat du calcul pour quelques métaux est indiqué au tableau Ia. L'intérêt de la méthode est de mettre en évidence l'influence de la valence du métal sur la relaxation autour d'une lacune. Il faut néanmoins remarquer que :

1) Le calcul ne tient pas compte des corrections d'échange et de corrélation. Ces dernières sont vraisemblablement importantes dans les métaux à forte densité électronique.

2) Le modèle a été initialement proposé pour décrire des impuretés de substitution et il donne dans ce cas des ordres de grandeur tout à fait acceptables [4]. Mais la lacune constitue une perturbation beaucoup plus forte et les estimations doivent alors être considérées avec prudence.

I.2.2. Modèles atomiques

Dans de petits domaines entourant les défauts, les atomes sont considérés comme des particules discrètes dont les déplacements sont indépendants et peuvent dépasser les limites de validité de l'élasticité linéaire. En dehors de ces domaines, le métal est traité comme un continuum élastique.

a) Déplacements locaux

La configuration d'équilibre correspond aux valeurs des déplacements qui rendent minimale l'énergie du cristal. Cette énergie comporte deux termes : l'énergie du domaine discret et la contribution élastique du domaine continu qui l'entoure. En fait, ce deuxième terme représente environ 1 % de l'énergie totale. Il est donc négligeable.

Pour le premier terme, on considère que les interactions entre atomes peuvent être décrites par des forces centrales c'est-à-dire que l'énergie peut être décomposée en une somme de potentiels d'interaction entre paires d'atomes.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi^{ij} + \sum_{ik} \Phi^{ik}$$

où i et j représentent les atomes du domaine discret et k les atomes insérés dans le continuum élastique qui sont assez proches d'un atome i pour interagir avec lui. On est ainsi amené à utiliser un potentiel d'interaction de forme précise. Ce potentiel est ajusté de manière à rendre compte de diverses caractéristiques élastiques ou électroniques du métal déterminées par l'expérience. Les formes les plus couramment utilisées sont le potentiel de Born-Mayer, le potentiel de Morse, un potentiel oscillant ou un potentiel polynômial. Notons également la voie ouverte par la théorie des pseudo-potentiels utilisable pour les métaux alcalins et les métaux polyvalents.

Pour calculer les relaxations, on procède ainsi : pour chaque couche de voisins du domaine discret, on calcule la position correspondant au minimum de l'énergie du cristal, toutes les autres couches étant maintenues fixes. On atteint la valeur finale par un processus itératif. On trouve qu'en général les couches successives de voisins ne se déplacent pas dans le même sens (cf. tableau Ib).

Ce type de calcul a l'avantage de tenir compte de l'anharmonicité des forces interatomiques au voisinage de la lacune. Mais il a deux limitations importantes. D'abord on suppose que le potentiel d'interaction de paires garde la même expression au voisinage de la lacune. De plus, on utilise, pour l'ajustement du potentiel, des caractéristiques expérimentales obtenues à des températures bien supérieures au zéro absolu, alors que le calcul néglige l'agitation thermique.

Métal	Volume local de relaxation v^r/v_{at} [2]	Facteur d'Eshelby	Volume de relaxation macroscopique V^R/v_{at}	Volume de formation V^F/v_{at}
Li	fortement négatif	-	-	-
Na		-	-	-
K		-	-	-
Cu	- 0,06	1,46	- 0,09	0,91
Ag	- 0,06	1,38	- 0,08	0,92
Au	- 0,07	1,21	- 0,08	0,92
Al	+ 0,30	1,48	+ 0,44	1,44
Pb	+ 0,25	1,17	+ 0,29	1,29

TABLEAU Ia : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE CALCULE A PARTIR DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU DEFAUT

Métal	Potentiel	Déplacements (en % de la distance à la lacune avant relaxation)					Référence
		1 ers voisins	2e	3e	4e	5e	
Na	Morse	- 10,80	+ 3,14	- 3,43	+ 0,20	-	[110]
	Morse	- 11,53	+ 3,45	- 1,59	+ 0,34	- 2,27	[111]
	Oscillant	- 4,77	+ 2,66	- 0,62	+ 0,44	- 0,86	[5]
	Oscillant	- 8,18	+ 3,41	- 1,20	+ 0,47	- 2,00	[112]
Cu	Morse	- 2,24	+ 0,40	-	-	-	[110]
	Born-Mayer	- 2,05	+ 0,30	-	-	-	[113]
	Born-Mayer	- 1,27	+ 0,20	-	-	-	[113]
	Born-Mayer	- 2,30	- 0,20	-	-	-	[114]
	Born-Mayer	- 1,90	- 0,20	-	-	-	[114]
Fe	Morse	- 6,07	+ 2,12	+ 0,25	-	-	[110]
	Morse	- 8,75	+ 3,42	- 1,18	+ 0,45	- 1,72	[111]
Ni	Morse	- 2,14	+ 0,39	-	-	-	[110]
Pb	Morse	- 1,42	+ 0,43	-	-	-	[110]

TABLEAU Ib : DEPLACEMENTS DES IONS VOISINS D'UNE LACUNE CALCULES A L'AIDE DE MODELES ATOMIQUES DANS QUELQUES METAUX

b) Volume local de relaxation v^r

Dans le continuum, la lacune est considérée comme un centre de dilatation (au sens algébrique). A partir des déplacements en milieu infini $\vec{U}_\infty$, on définit la "force" C du défaut par la relation :

$$\vec{U}_\infty = - C \, \vec{\text{grad}} \, \frac{1}{r}$$

La valeur de C est déterminée par la condition que les déplacements soient les mêmes à la limite des deux domaines discret et continu.

Le volume cherché se déduit de cette force C par [3] :

$$\boxed{v^r = 4 \pi C}$$

Mais son obtention peut être rendue difficile par l'alternance des signes des déplacements d'un voisin au suivant. C'est le cas par exemple pour la lacune dans le sodium [5] (tableau Ib). De toute façon, la valeur obtenue est peu précise étant donnée la petitesse du terme d'énergie élastique.

La méthode est donc insuffisante pour évaluer le volume de relaxation et à ce sujet il est intéressant de considérer une autre approche : la statique du réseau.

I.2.3. Statique du réseau

Cette méthode tient compte de la structure atomique de l'ensemble du cristal. Elle a été utilisée, par KANZAKI [6] puis essentiellement par FLOCKEN et HARDY [7] [8]. Le cristal est divisé en un nombre très grand de "surcellules" identiques contenant chacune une lacune centrale entourée d'un nombre N d'atomes. L'application à ces cellules de conditions aux limites périodiques permet de constituer un "sur-réseau" de défauts ayant la périodicité des cellules et il suffit de faire le calcul pour une seule d'entre elles.

a) Déplacements locaux

Le principe de la méthode dans sa forme initiale est de résoudre non pas les équations donnant les déplacements dans l'espace direct mais leurs transformées de Fourier dans le réseau réciproque. On décompose ainsi un système linéaire d'ordre 3N en N systèmes d'ordre 3, ce qui simplifie le calcul. Mais la décomposition n'est possible que si l'expression de l'énergie du réseau a été écrite dans l'hypothèse harmonique ce qui est une limitation sérieuse.

Une modification de la méthode a été mise en oeuvre pour prendre en considération les déplacements anharmoniques au voisinage immédiat de la lacune : c'est l'objet de la méthode dite Statique du Réseau Modifiée [9]. Dans cette méthode, les déplacements anharmoniques sont calculés, comme pour les modèles atomiques, par un processus itératif portant sur les quelques premiers proches voisins. Pour les déplacements harmoniques, on applique le traitement global de la statique du réseau.

Le calcul a été fait pour la lacune dans le fer (tableau Ic). Les résultats sont très voisins de ceux que donnent les modèles atomiques.

b) Volume de relaxation macroscopique

Le grand intérêt de la méthode est qu'elle permet de calculer le volume de relaxation macroscopique directement à partir des déplacements, quel que soit le mode de calcul de ces derniers.

On montre en effet [10] [11] que :

$$\boxed{V^R = \frac{\beta}{3} \sum_{l,i} F_l^i \, R_l^i} \qquad /11/$$

Dans cette relation F_l^i, composante selon l'axe i de la force exercée par le défaut sur l'atome numéro l est une expression simple des déplacements. $\vec{R}_l$ est le vecteur position de cet atome par rapport au défaut. β, rappelons le, est le coefficient de compressibilité isotherme du métal.

Avec cette précision, le changement éventuel du sens du déplacement quand on passe d'un voisin au suivant n'est plus un obstacle, comme c'était le cas avec la méthode précédente, pour calculer le volume de relaxation. C'est ainsi que les résultats obtenus dans le sodium ont pu être exploités [12].

Toutes les méthodes de calcul que nous venons de présenter comportent un certain nombre de points positifs. Elles permettent au moins, et c'est déjà beaucoup, de donner un ordre de grandeur de la relaxation du réseau autour d'une lacune dans un métal et on trouve qu'en général cette relaxation est appréciable. Mais il existe aussi des aspects moins encourageants. Le premier d'entre eux est que, dans chaque méthode, on est amené à faire inévitablement des approximations parfois contestables dont on ne sait pas toujours mesurer les incidences sur le résultat. Le deuxième aspect, certainement très lié au précédent, apparaît lorsqu'on compare les résultats obtenus avec les diverses méthodes possibles, pour un métal donné. Le cas typique est celui du cuivre, où l'on trouve, selon les hypothèses de calcul, un volume de formation pouvant aller de 0,47 v_{at} à 0,91 v_{at} (tableau Id). Dans ces conditions, la détermination expérimentale du volume de formation d'une lacune présente beaucoup d'intérêt.

Fe α

Méthode \ Voisins	1ers	2e	3e	4e	5e	Référence
Statique du réseau modifiée	- 2,98	+ 2,56	- 0,31	+ 0,16	- 0,54	d'après [9]
Modèles atomiques	- 2,95	+ 2,56	- 0,30	+ 0,16	- 0,49	

TABLEAU Ic : DEPLACEMENTS DES IONS VOISINS D'UNE LACUNE DANS LE FER α. COMPARAISON DE DEUX METHODES UTILISANT LE MEME POTENTIEL (cf. [115]). Les résultats sont donnés en °/₀ de la distance initiale.

Cu

Potentiel	$\frac{V^F}{V_{at}}$	Référence
Born-Mayer [116]	0,47	[114]
Born-Mayer [117]	0,55	[114]
Born-Mayer [113]	0,91	[113]
Born-Mayer [113]	0,81	[113]
Born-Mayer [116]	0,71	[113]
Born-Mayer [116]	0,62	[118]
Born-Mayer [117]	0,68	[118]
Morse [110]	0,56	[118]
Born-Mayer [116]	0,54	[119]
Born-Mayer [117]	0,61	[119]
Morse [110]	0,47	[119]
Born-Mayer [116]	0,60	[119]
Born-Mayer [116]	0,52	[102]

TABLEAU Id : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LE CUIVRE (D'APRES [62]). VALEURS CALCULEES A L'AIDE DE MODELES ATOMIQUES.

I.3. Approches expérimentales

La présence de lacunes dans un cristal en modifie bon nombre de propriétés physiques. Citons la chaleur spécifique, la conductivité thermique, la résistivité électrique, la densité, etc ... L'étude de ces propriétés, en présence de lacunes, permet donc d'obtenir des renseignements sur ces défauts.

Les méthodes d'étude peuvent être classées en deux catégories. On peut se placer à haute température, là où existe une concentration appréciable de lacunes en équilibre thermodynamique avec le réseau. On peut aussi étudier les lacunes à plus basse température après les avoir retenues en sursaturation au moyen d'une trempe énergique.

I.3.1. Mesure directe : trempe sous haute pression

Nous avons déjà annoncé l'importance de la relation /6/ pour la détermination expérimentale du volume de formation :

$$V^F = \left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T$$

En effet, si on utilise l'expression de la concentration de lacunes d'équilibre C_L donnée par la relation /4'/, on trouve directement :

$$\boxed{V^F = - kT \left.\frac{\partial \log C_L}{\partial p}\right]_T} \qquad /12/$$

Le volume de formation se déduit donc des variations de la concentration de lacunes en fonction de la pression à température constante. Il est en principe positif. Donc une augmentation de pression diminue la concentration. Les ordres de grandeur des diminutions pour un métal courant où les lacunes ont une énergie de formation de 1 eV et une entropie de formation égale à k (constante de Boltzman), sont les suivants :

- 10 °/₀ pour 1 Kilobar
- 45 °/₀ pour 5 Kb
- 70 °/₀ pour 10 Kb

Des variations appréciables de la concentration de lacunes auront donc lieu en faisant varier la pression de plusieurs kilobars.

Une méthode bien connue pour mesurer la concentration de lacunes dans un métal consiste à chauffer un échantillon depuis une température assez basse et à mesurer simultanément les augmentations relatives de sa longueur l_o et de son paramètre cristallin a_o. Pour un métal cubique [3] la concentration de lacune C_L s'en déduit, à toute température, par l'expression :

$$C_L = 3\left(\frac{\Delta l}{l_o} - \frac{\Delta a}{a_o}\right)$$

Etant donné les difficultés technologiques que présenterait la mise en oeuvre de cette méthode sous les pressions requises, on ne peut faire appel à elle.

On s'adresse à la technique de trempe, avec mesure de résistivité électrique. En admettant que l'excès de résistivité $\Delta\rho$ dû à la trempe est proportionnel à la concentration des monolacunes qui existaient à l'équilibre à la température de trempe, nous déduisons immédiatement de la relation /12/ :

$$\boxed{V^F = - kT \left.\frac{\partial \log \Delta\rho}{\partial p}\right]_T} \qquad /13/$$

La méthode consiste donc à faire des trempes depuis la même température T sous diverses pressions atteignant plusieurs kilobars, et à mesurer à chaque fois l'excès de résistivité correspondant.

I.3.2. Mesure des volumes d'autodiffusion et de migration

Le volume d'autodiffusion V^A est défini, à partir de l'enthalpie libre d'autodiffusion G^A, par l'expression :

$$V^A = \left.\frac{\partial G^A}{\partial p}\right]_T$$

Si nous admettons que l'autodiffusion se fait uniquement à l'aide des monolacunes :

$$G^A = G^F + G^M$$

où G^M est l'enthalpie libre de migration d'une lacune.

Par suite :

$$V^A = \left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T + \left.\frac{\partial G^M}{\partial p}\right]_T$$

Le premier terme de cette somme n'est autre que le volume de formation d'une lacune (cf. /6/). Par analogie, on définit le volume de migration V^M par l'expression :

$$V^M = \left.\frac{\partial G^M}{\partial p}\right]_T$$

Il vient alors :

$$\boxed{V^A = V^F + V^M} \qquad /14/$$

Le volume de formation peut donc être obtenu si on connaît à la fois V^A et V^M.

a) <u>Volume d'autodiffusion : diffusion sous haute pression</u>

On utilise le fait que, dans un cristal cubique, avec la théorie de la barrière de potentiel, le coefficient d'autodiffusion D^A s'écrit :

$$D^A = A \quad \exp\left(-\frac{G^A}{kT}\right)$$

D'où :

$$V^A = -\,kT\left[\left(\frac{\partial \log D^A}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \log A}{\partial p}\right)_T\right]$$

A est le produit de plusieurs termes dont le seul qui dépend de la pression est la fréquence de Debye du réseau ν_D. Dans le modèle de Grüneisen, en désignant par β la compressibilité du métal et par Γ la constante de Grüneisen, on trouve :

$$\left.\frac{\partial \log \nu_D}{\partial p}\right]_T = \beta\Gamma \qquad /15/$$

Par conséquent :

$$\boxed{V^A = -\,kT\left[\left(\frac{\partial \log D^A}{\partial p}\right)_T - \beta\Gamma\right]} \qquad /16/$$

En pratique, on mesure le coefficient d'autodiffusion, à une même température, pour diverses pressions,en utilisant la diffusion de traceurs radioactifs, plus rarement le fluage. Les pressions requises pour une bonne sensibilité sont de l'ordre de plusieurs kilobars.

On trouvera au tableau II, les valeurs de V^A ainsi obtenues dans quelques métaux.

Voyons maintenant comment on détermine le volume de migration d'une lacune.

b) <u>Volume de migration :recuit sous haute pression après trempe</u>

Après trempe sous <u>pression atmosphérique</u>, on étudie l'élimination de la sursaturation de lacunes au cours de recuits isothermes sous différentes pressions. La vitesse d'élimination Σ dépend de la pression et on peut montrer [14] que le volume V^M est donné par :

$$V^M = -\,kT\left[\left(\frac{\partial \log \Sigma}{\partial p}\right)_T - \beta\Gamma\right]$$

Le terme $\beta\Gamma$ a la même signification que dans la formule 15.

Métal	V^A exprimé en v_{at}	Méthode	Référence
K	0,55	Fluage	d'après [23]
K	0,97	Fluage	"
K	0,53	Fluage	"
K	0,56	Fluage	"
Li	0,28	Autodiffusion	"
Li	0,39	Autodiffusion	"
Li	0,26	Autodiffusion	"
Na	0,53	Fluage	"
Na	1,04	Fluage	"
Na	0,41	Fluage	"
Na	0,52	Autodiffusion	"
Na	0,41	Autodiffusion	"
U γ	0,44	Autodiffusion	"
Cd	0,65	Fluage	"
Cd	0,58 (300 °C)	Autodiffusion	[57]
Zn	0,63	Fluage	d'après [23]
Zn	0,45 (400 °C)	Autodiffusion	[56]
Be	1,20	Autodiffusion	[108]
Ag	0,90	Autodiffusion	d'après [23]
Ag	0,88	Autodiffusion	"
Ag	0,93	Autodiffusion	"
Al	1,36	Fluage	"
Al	1,29	Autodiffusion	d'après [23]
Au	0,71	Autodiffusion	"
Au	0,72	Autodiffusion	"
Cu	0,91	Autodiffusion	"
Pb	0,80	Fluage	d'après [23]
Pb	0,70	Fluage	"
Pb	0,71	Autodiffusion	"
Pb	0,64	Autodiffusion	"

TABLEAU II : VOLUMES D'ACTIVATION DETERMINES EXPERIMENTALEMENT

Si donc on fait varier la pression au cours du recuit, on doit pouvoir en déduire V^M. Les variations de pression doivent être là encore de plusieurs kilobars.

Plusieurs problèmes se posent dans ce type d'expérience. Nous dirons seulement que la mesure a été faite dans l'or [15] et l'aluminium [16]. On a trouvé dans l'or $V^M = 0,15\ v_{at}$. Dans l'aluminium, le résultat ($0,18\ v_{at}$) n'est qu'un volume apparent qui correspond à un mélange de monolacunes et de bilacunes.

Nous retiendrons, comme cela est confirmé par des estimations théoriques (SEEGER [17] et FLYNN [18]) que V^M ne contribue que pour une faible part (environ 20°/$_o$) à V^A.

Nous sommes alors en mesure de donner un ordre de grandeur du volume de formation V^F à partir du volume d'autodiffusion V^A :

$$\boxed{V^F \simeq 0,8\ V^A} \qquad /17/$$

Cette relation, bien que très approximative, est intéressante parce que le volume d'autodiffusion a été déterminé expérimentalement dans de nombreux métaux (tableau II).

I.3.3. Autres méthodes

Nous avons vu jusqu'ici les méthodes principales. Il existe d'autres possibilités.

a) Mesures géométriques

Leur caractéristique est de ne pas nécessiter d'expérience sous haute pression. Elles utilisent les expressions qui donnent, à basse température, les variations de longueur ou de paramètre cristallin d'un échantillon sous l'effet d'une concentration C de lacunes métastables :

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} C \frac{V^F}{v_{at}} \qquad /18/$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} C \frac{V^R}{v_{at}} \qquad /19/$$

Chacune de ces déterminations nécessite la connaissance de la concentration de lacunes. On utilise pour cela une mesure de résistivité électrique, en même temps qu'une valeur de résistivité spécifique des lacunes. Cette dernière étant mal connue, l'une et l'autre de ces méthodes sont peu précises puisque l'incertitude sur la résistivité spécifique se répercute directement sur l'incertitude concernant le volume de formation.

Par ailleurs, les conditions à remplir pour satisfaire en même temps aux impératifs d'efficacité de trempe et de précision des mesures dimensionnelles sont difficilement compatibles, ce qui rend délicate l'étude basée sur les variations de longueur.

b) Pouvoir thermo-électrique sous haute pression

Le volume de formation peut être déduit de la variation avec la pression de la contribution des lacunes au pouvoir thermoélectrique. Au préalable, il faut distinguer cette contribution des lacunes de celle du réseau, ce qui est difficile parce qu'on connaît mal les vibrations anharmoniques à haute température. Dans le cas de l'or, seul métal étudié, avec l'aluminium, par cette méthode [19], la distinction est impossible. Pour l'aluminium, l'exploitation des résultats est difficile.

c) Méthodes marginales

Il s'agit d'abord de mesures de résistance sous hautes pressions que les auteurs [19] ont utilisées pour en déduire les variations avec la pression de la température de Debye Θ_D du métal. Ils ont ensuite calculé V^F à partir de ces variations en faisant deux hypothèses difficilement acceptables. D'abord ils supposent $\left.\frac{\partial V^F}{\partial T}\right]_p$ négligeable et ce n'est pas toujours vrai. De plus, ils considèrent que l'enthalpie de formation des lacunes H^F est

proportionnelle à θ_D. En fait, il a été établi expérimentalement [20] et par un calcul [21] que H^F est proportionnelle au produit $\theta_D^2 \, v_{at}^{2/3}$.

Il y a aussi les expériences de cinétique d'élimination de lacunes sur des dislocations. Elles ne donnent que des renseignements qualitatifs et seulement dans des cas limités.

Enfin, nous signalerons la possibilité d'exprimer le volume de formation en s'inspirant de relations semi-empiriques bien connues pour le volume d'autodiffusion : relation de Lawson [22], relation de Sherby et col. [23], relation de Rice et Nachtrieb [24], relations de Keyes [25] [25 bis]. Ces relations sont discutables mais peuvent être utiles pour trouver des ordres de grandeur.

Finalement, pour mesurer le volume de formation d'une lacune dans un métal, la méthode de trempe sous haute pression avec mesure de résistivité électrique présente sur toutes les autres la supériorité suivante : avec un seul type de mesures, elle donne un résultat direct et précis.

On peut alors s'étonner qu'elle ait si peu été mise en oeuvre : seul l'or avait été étudié dans cette optique lorsque nous avons commencé ce travail. La raison en est probablement qu'elle nécessite beaucoup de précautions dans la réalisation.

Ce sont ces précautions que nous allons examiner au chapitre II en présentant les techniques expérimentales que nous avons mises en oeuvre.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La principale caractéristique de nos expériences est de nécessiter des hautes pressions. Nous présenterons d'abord la façon de les obtenir. Puis nous décrirons les échantillons utilisés, et la technique de chauffage et de trempe qu'impose la technologie des pressions élevées. Nous terminerons en indiquant la méthode employée pour mesurer les variations de résistance électriques induites par la trempe.

II.1. Production de hautes pressions

On entend par "hautes pressions" des pressions de plusieurs kilobars. Ces pressions doivent être hydrostatiques. On les obtient par compression d'un gaz enfermé dans une enceinte de petit volume.

II.1.1. Description de l'appareil

Nous utilisons un appareil construit par la Société Basset Bretagne Loire. Les références renvoient à la figure 3. L'appareil dont on trouvera une photographie à la figure 4 comporte les éléments suivants :

. Un ensemble compresseur de gaz

Il s'agit d'un transmetteur de pression à piston libre (1) alimenté par un compresseur (2) qui peut délivrer de l'huile sous une pression de 2000 bars.

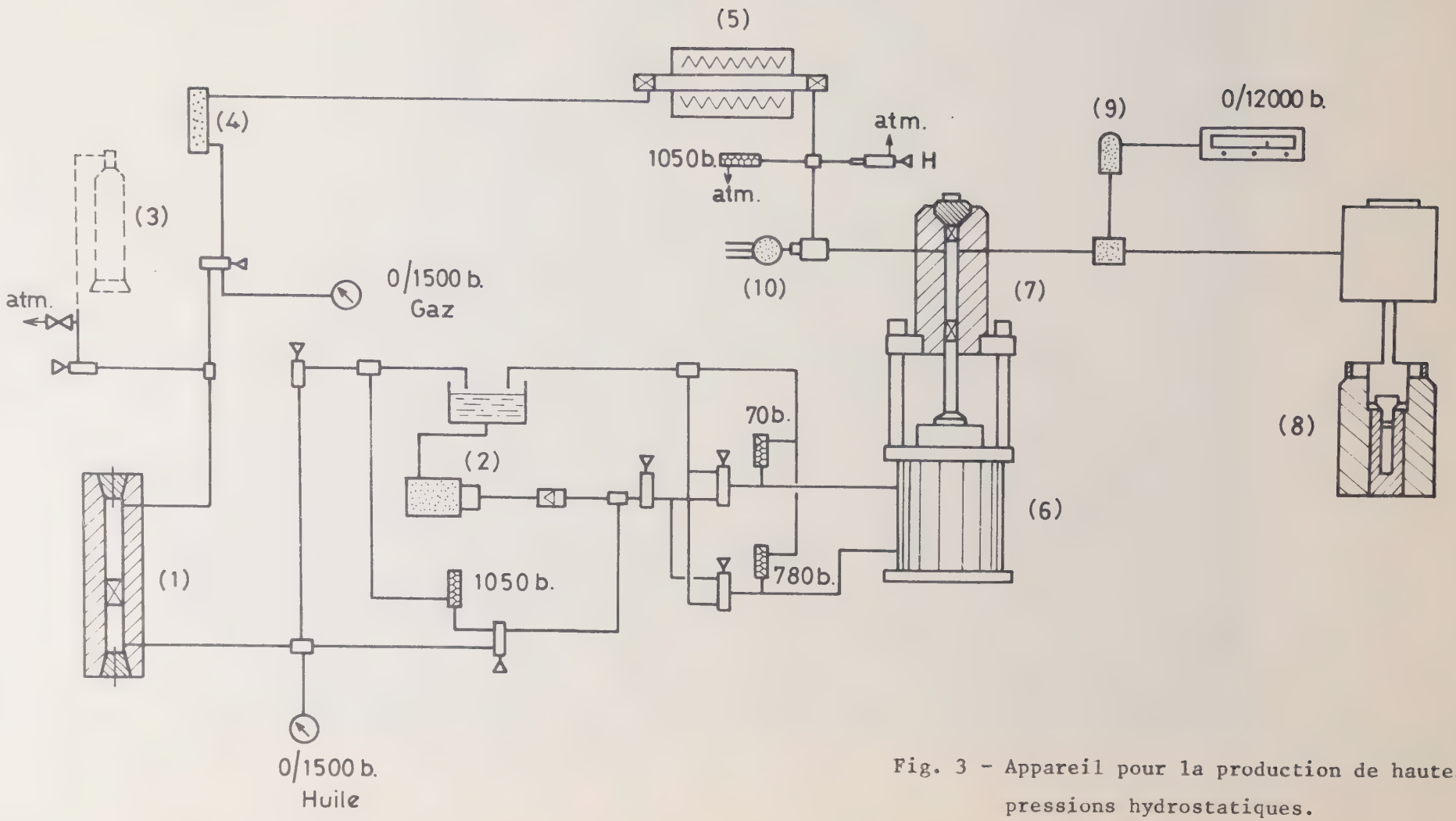
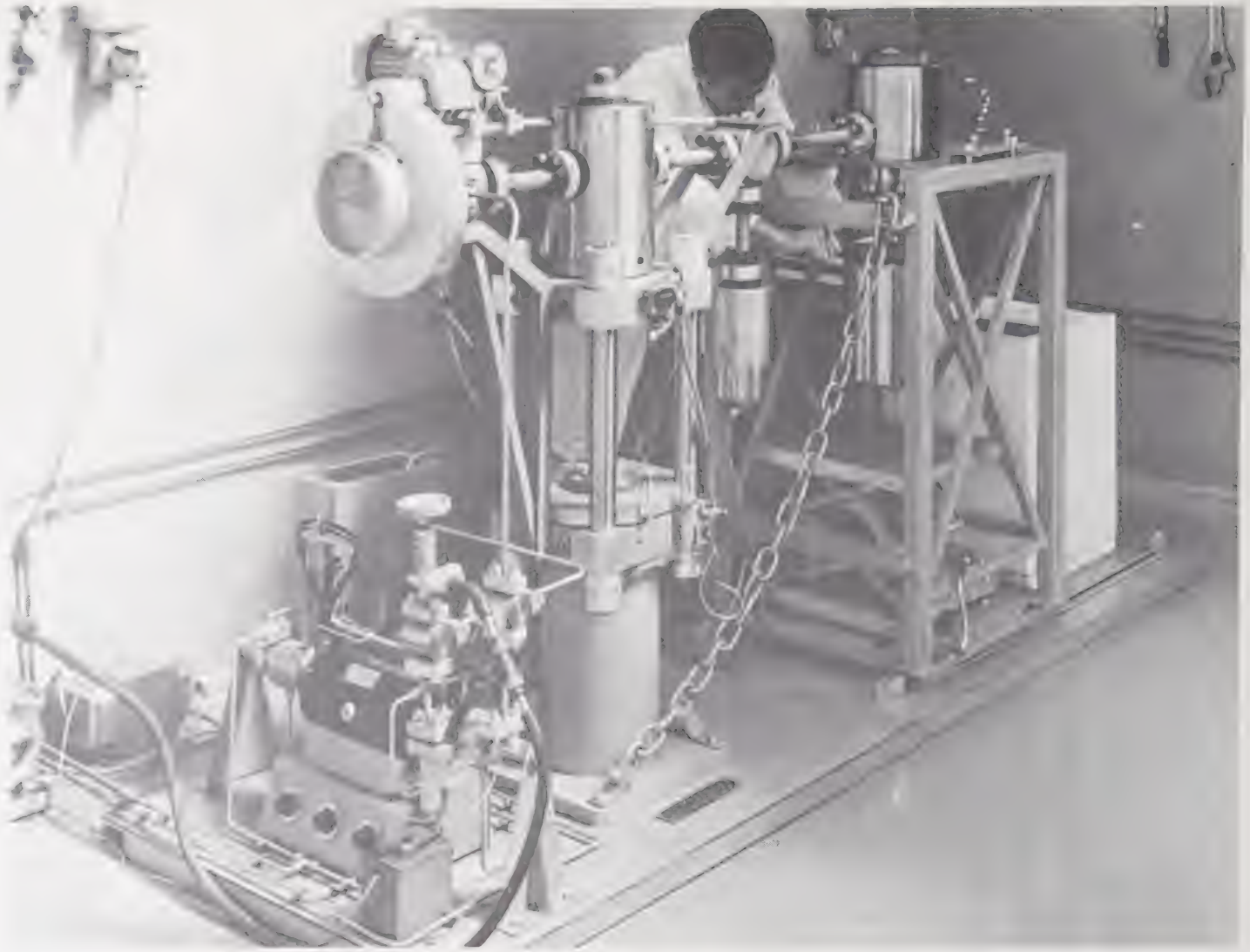


Fig. 3 - Appareil pour la production de hautes pressions hydrostatiques.
Schéma de principe.

Fig 4



Appareil de production de hautes pressions hydrostatiques

Un piston coulissant sépare l'huile du gaz à comprimer qui est délivré par une bouteille à 160 ou 200 bars (3). La pression maximale de service est 1300 bars.

. Un ensemble épurateur de gaz

Il comprend d'abord un piège à vapeur d'eau (4), ensemble de chicanes plongé dans un corps réfrigérant. Il comprend aussi un épurateur à oxygène et à huile (5), tube d'acier horizontal aux extrémités réfrigérées qui contient sur une distance de 30 cm environ de la tournure de cuivre chauffée à 800°C au moyen d'un four Adamel.

. Un groupe multiplicateur

Il est constitué par une presse de force 120 tonnes (6). Celle-ci soulève verticalement un piston qui, dans le cylindre d'une chambre multiplicatrice (7) comprime le gaz jusqu'à la pression désirée.

. L'enceinte d'expérimentation (8)

Il s'agit d'une enceinte cylindrique, verticale, de construction frettée. Cette chambre est étudiée pour travailler jusqu'à 10 kilobars à la température de 300 K, jusqu'à 8 kilobars à 77 K.

L'espace utile est un cylindre de diamètre 3 cm, de hauteur 12 cm. Pour faciliter la compression, on a intérêt à réaliser un remplissage maximum.

II.1.2. Points particuliers

a) Etanchéité

Pour l'obtenir, le principe est de réaliser un empilement de joints de matières diverses, chacun jouant son rôle dans une certaine gamme de pressions.

b) Bloc manométrique

On utilise une jauge à manganin (9) comparant la résistance électrique de deux fils de manganin qui ont la même résistance sous pression normale. L'un reste à pression normale, l'autre est soumis à la pression à mesurer.

La jauge à manganin a deux avantages : d'abord la résistance du manganin est linéaire en fonction de la pression jusqu'à 13000bars [26] ; de plus, le coefficient de température du manganin est très faible devant son coefficient de pression. Il n'y a done pas lieu de tenir compte des modifications habituelles de température ambiante.

II.1.3. Fonctionnement

Une montée en pression comporte les phases suivantes :

- compression du gaz à 1000 bars dans toute l'installation. Pour cela, après avoir fait un vide primaire dans les canalisations, on introduit le gaz à la pression de la bouteille et on alimente le transmetteur. En fin de course on n'est pas à la pression souhaitée. On recommence l'opération aussi souvent que nécessaire
- isolement du circuit 10.000 bars à l'aide du robinet (10)
- compression à la pression finale, en une seule montée du piston de la presse

II.2. Echantillons

II.2.1. Géométrie

Avec le système décrit ci-dessus, il est indispensable, pour faire la trempe, de chauffer l'échantillon par effet Joule et de le refroidir en coupant le courant de chauffage.

La nécessité d'un refroidissement rapide impose à l'échantillon d'avoir une section faible. On utilise donc soit des fils fins, soit des rubans de faible épaisseur. Pour l'or comme pour le platine, les fils ont un diamètre de 70 microns, leur longueur est de 12 mm.

En deux de leurs points distants de 6 mm environ, à égales distances des extrémités, on adapte des prises de potentiel. Elles permettent d'une part de mesurer la résistance de l'échantillon dont la valeur sert à déterminer la température de trempe, d'autre part, en laissant pendant la trempe un courant résiduel, d'enregistrer à l'oscilloscope cathodique la variation de résistance au cours du temps pour en déduire la vitesse de refroidissement. Ces prises de potentiel sont des fils de même métal que l'échantillon, de même pureté, de diamètre 40 microns. Ils sont soudés par point sur l'échantillon à l'aide d'une microsoudeuse, avec des électrodes en molybdène. On vérifie, avec une lunette binoculaire que la soudure n'altère pas la section de l'échantillon.

Nous avons utilisé, pour l'or, des rubans de 20 µm×0,4 mm× 14 mm, obtenus par laminage de fils de diamètre 0,1 mm. On veille de façon particulière à la propreté des rouleaux de laminoir. Ceux-ci sont entraînés à vitesse constante, ce qui donne une homogénéité d'épaisseur maximale.

II.2.2. Disposition (figure 5)

Le porte échantillon est un cylindre vertical en téflon de diamètre 20 mm et de hauteur 25 mm. Il est traversé par les supports en cuivre des prises de potentiel de l'échantillon et par deux fils d'amenée de courant distants de 12 mm, qui se terminent par un méplat obtenu par martelage. Pour minimiser l'écrouissage de montage, on fait reposer les extrémités de l'échantillon sur ces palettes et on réalise la fixation en même temps que le contact électrique au moyen d'une goutte de laque d'argent pour l'or et de soudure à l'étain pour le platine. La soudure des prises de potentiel à leurs fils supports se fait à l'étain. On interpose entre l'échantillon et la surface plane inférieure du porte échantillon une feuille de Ni jouant le rôle d'écran thermique pour éviter l'échauffement et la décomposition du téflon.

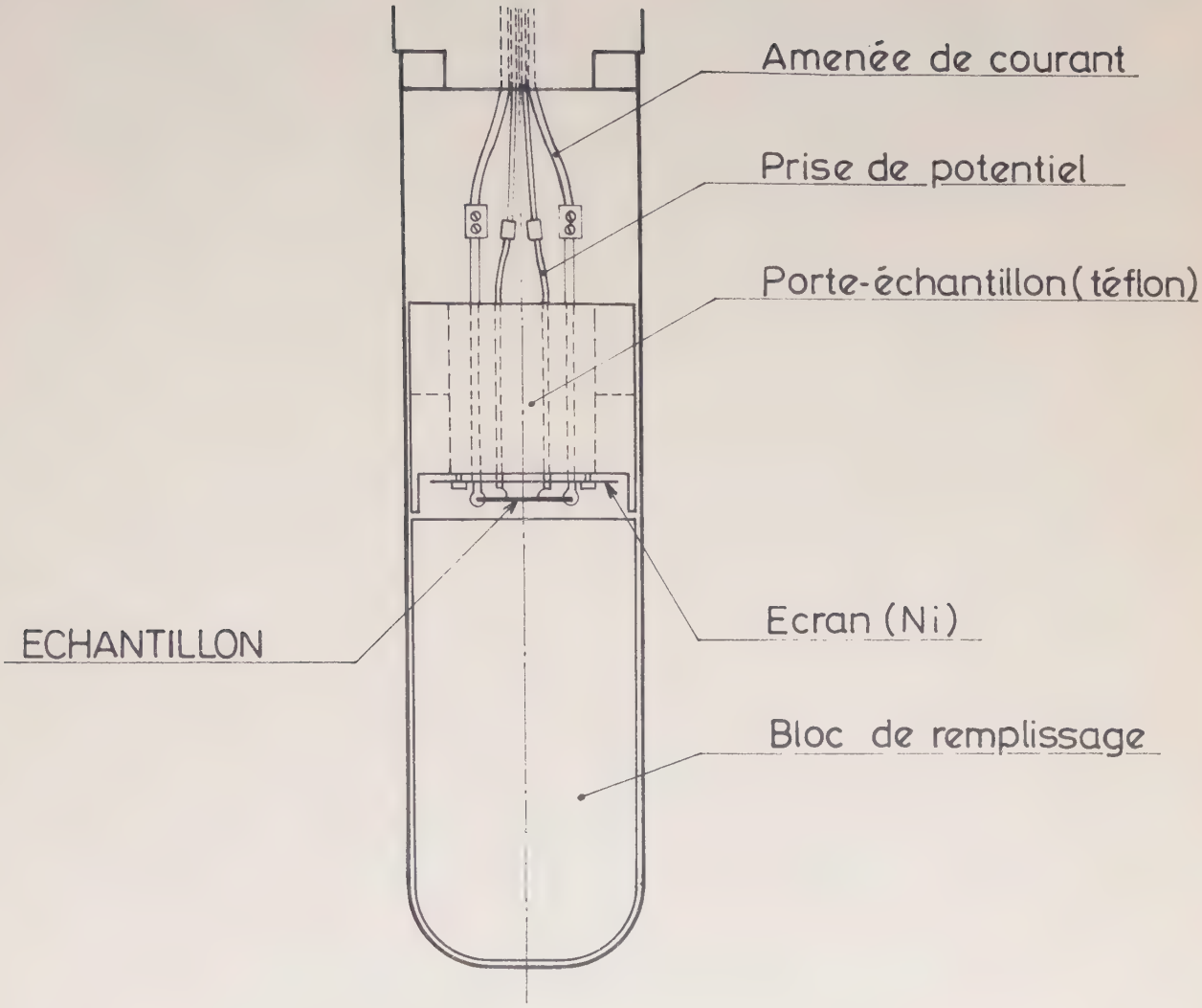


Fig. 5 - Disposition de l'échantillon dans la chambre d'expériences.

II.2.3. Pureté

a) Echantillon d'or

La pureté annoncée pour ces fils est 99,999°/$_o$ avec au maximum 5 apm de cuivre et 5 apm d'argent. En réalité le rapport des résistances mesurées à 273 K et 4 K indique que la concentration en impuretés est vraisemblablement supérieure à 10 apm. En effet, on a trouvé pour les fils recuits $\frac{R_{273\ K}}{R_{4K}} = 270$. Il y a lieu, pour leur faible diamètre, de faire une correction d'effet de bord. La valeur, corrigée d'après les données de la référence [27] est :

$$\frac{R_{273\ K}}{R_{4\ K}} = 320$$

En faisant l'approximation grossière que les impuretés ont une résistivité moyenne égale à celle d'une lacune, ρ_1, on calcule en prenant $\rho_1 \simeq 1{,}8.10^{-6}\ \Omega\text{-cm-}°/_o^{-1}$ que la concentration atomique en impuretés serait de 35 apm.

b) Echantillons de platine

La pureté nominale en est 99,999°/$_o$. Nous avons fait sur ces fils une analyse au spectromètre de masse à étincelles. Le platine utilisé contient les impuretés suivantes dont la concentration est exprimée en a.p.m. :

Al(5), Cr(<0,85), Mn(<0,4), Fe(7), Ni(2,5), Cu(3,2)

Rh(3), Ir(<2)

Le total donne : $C_i \simeq 25$ a.p.m.

La mesure du rapport de résistances $\frac{R_{273\ K}}{R_{4\ K}}$ confirme une teneur en impuretés supérieure à 10 a.p.m. On trouve, après correction d'effet de bord, pour les fils recuits :

$$\frac{R_{273\ K}}{R_{4\ K}} = 580$$

ce qui correspondrait à $C_i \simeq 30$ a.p.m. pour une résistivité de $5.10^{-6}\Omega$-cm par pour cent d'impuretés.

II.2.4. Traitement préliminaire

Il est destiné à stabiliser les imperfections de l'échantillon de manière à maintenir constante leur contribution au cours de l'histoire de l'échantillon.

a) Cas de l'or

Un recuit à haute température dans l'air donne lieu à une purification du métal, soit par évaporation des impuretés, soit par leur oxydation sélective à la surface ou à l'intérieur, soit par leur ségrégation interne [28] [29]. D'autre part, des traitements prolongés à des températures situées entre 800 et 950°C permettent d'obtenir une stabilisation de la taille des grains, avec une structure proche de la structure "bambou". Rappelons que la température de recristallisation de l'or est 200°C.

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant : après quelques trempes stabilisatrices nous chauffons l'échantillon dans l'air pendant une heure à 850°C et nous le refroidissons lentement (environ 200°/minute avec paliers de 5mn à 700°C puis 600°C). Avec ce traitement nous obtenons une augmentation relative du rapport des résistances à 273 K et à 77 K de l'ordre de 15°/$_o$.

b) Cas du platine

Dans le même but que précédemment, on chauffe l'échantillon pendant 1 heure à 1500°C, la température de recristallisation étant de 450°C. On refroidit ensuite lentement (100°/minute).

Contrairement au cas de l'or, ce chauffage, s'il est effectué dans l'air, produit un accroissement irréversible de résistance à 273 K, accroissement qui est de l'ordre de 6°/$_o$. Cet effet est attribuable à une diminution de la section des échantillons par formation d'oxyde Pt O_2 qui est volatil au-delà de 750°C [30] [31]. Pour cette raison, nous effectuons le recuit

du platine dans l'hélium. On y observe alors la diminution attendue de la résistance à 273 K, diminution qui est de l'ordre de 2 °/₀. Corrélativement le rapport $\frac{R_{273\,K}}{R_{4\,K}}$ est amélioré de 10 °/₀ environ.

II.3. Température de trempe

La détermination de cette température est bien entendu fondamentale dans toute expérience de trempe, déjà à pression atmosphérique. Le fait de travailler sous hautes pressions impose des précautions supplémentaires, soit que des problèmes nouveaux apparaissent, soit que des problèmes connus s'amplifient.

II.3.1. Influence de la pression sur la loi résistance-température

Les fils d'or sont trempés depuis 700° et 850 °C, les fils de Pt depuis des températures allant de 800° à 1200 °C ; la température de trempe est déterminée d'après la valeur de la résistance R de l'échantillon, d'où la nécessité de connaître les variations de R avec la température à différentes pressions.

a) A pression atmosphérique

Nous avons utilisé pour l'or les déterminations faites au laboratoire antérieurement sur des fils de diamètre 0,3 mm de même provenance que nos échantillons. Pour le platine, nous avons employé les données de la référence [32].

On peut représenter les variations de $R(t, p_{atm})$ en fonction de la température t exprimée en degrés Celsius par :

$$r(t, p_{at}) = \frac{R(t, p_{at})}{R(o, p_{at})} = 1 + qt + st^2 \qquad \text{avec}$$

pour Au $\quad q = 0{,}357.10^{-2}\ d^{o-1} \quad s = 1{,}3.10^{-6}\ d^{o-2}$ /20/

pour Pt $q = 0{,}3981.10^{-2} d°^{-1}$ $s = -\ 0{,}585.10^{-6} d°^{-2}$ $0°C<t<600°C$

$q = 0{,}3980.10^{-2} d°^{-1}$ $s = -\ 0{,}586.10^{-6} d°^{-2}$ $600°C<t<800°C$

$q = 0{,}3974.10^{-2} d°^{-1}$ $s = -\ 0{,}578.10^{-6} d°^{-2}$ $800°C<t<1500°C$ /21/

b) Pour les hautes pressions

Des mesures ont été faites en coopération avec la Section de Recherches de Métallurgie Physique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Le dispositif utilisé comporte un ensemble de compression de gaz identique à celui qui est décrit plus haut. La chambre d'expériences est un tube horizontal. L'intérêt principal de l'expérience est que le chauffage de l'échantillon placé dans cette chambre se fait par un four extérieur à l'ensemble. La température est aussi un paramètre indépendant. Pour chacune de ses valeurs, on mesure la variation de la résistance avec la pression. On vérifie en parcourant la gamme de pressions dans les deux sens qu'il n'y a pas de phénomène d'hystérésis.

Le mode de chauffage adopté limite la température de travail. La mesure a été faite :

- pour l'or de 1000 à 6000 bars, à des températures de 450°C, 550°C, 650°C
- pour la platine de 1000 à 8000 bars à 520°C et 600°C et de 1000 à 7000 bars à 700°C

La gamme de pressions correspond à celle de nos expériences. Par contre, les températures sont inférieures aux températures de trempe utilisées dans notre étude. Ceci nous amène à faire une extrapolation des résultats vers les hautes températures.

Pour réaliser cette extrapolation, nous avons représenté, aux figures 6a pour l'or et 6b pour le platine, les résultats expérimentaux sous la forme des variations du rapport $\frac{R(T,p)}{R(T,p_{at})}$ en fonction de la température pour différentes pressions. Nous ajoutons à nos résultats expérimentaux, les valeurs obtenues par BRIDGMAN à 100°C [33].

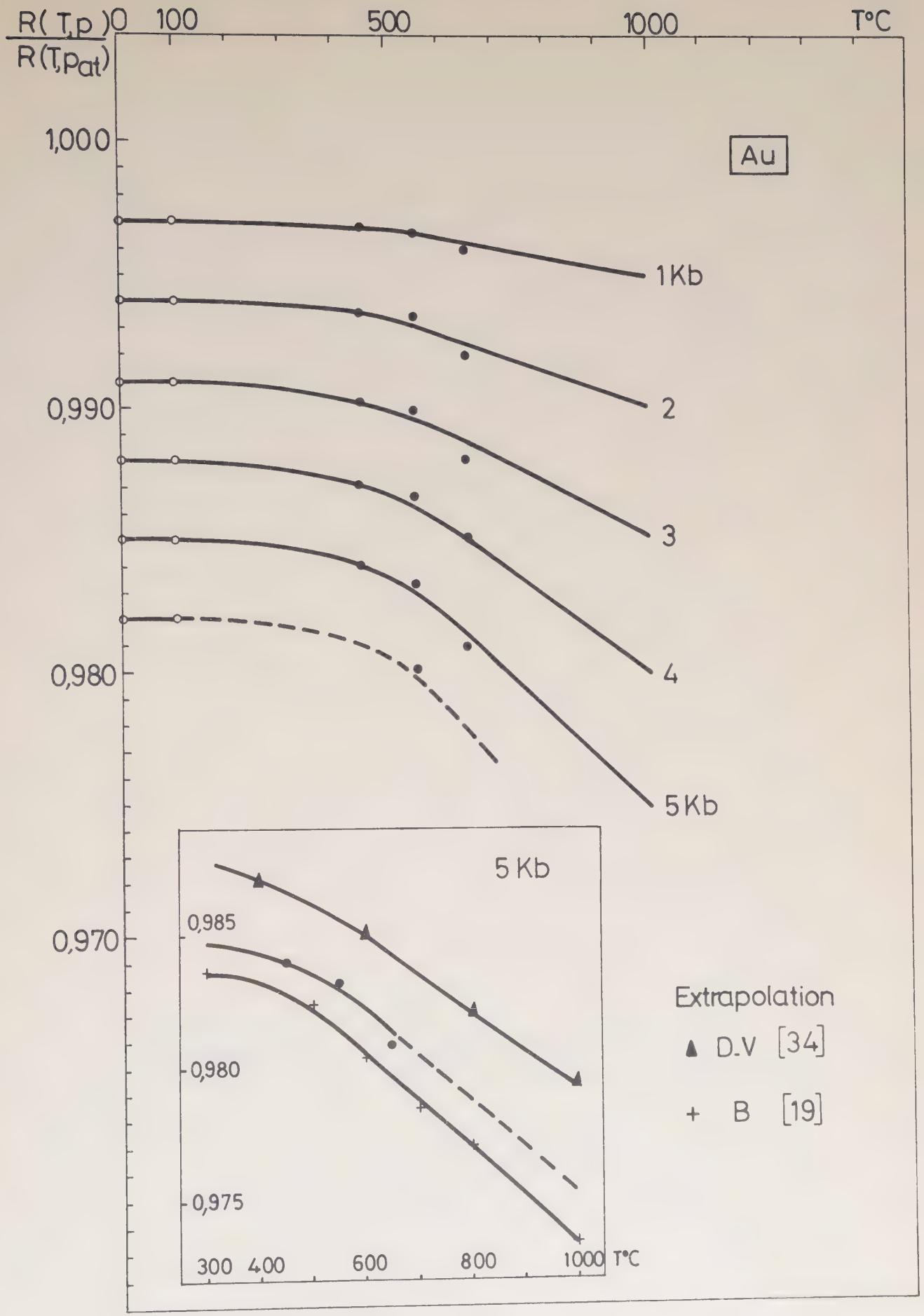


Fig. 6a - Influence de la pression sur la loi résistance-température de l'or.

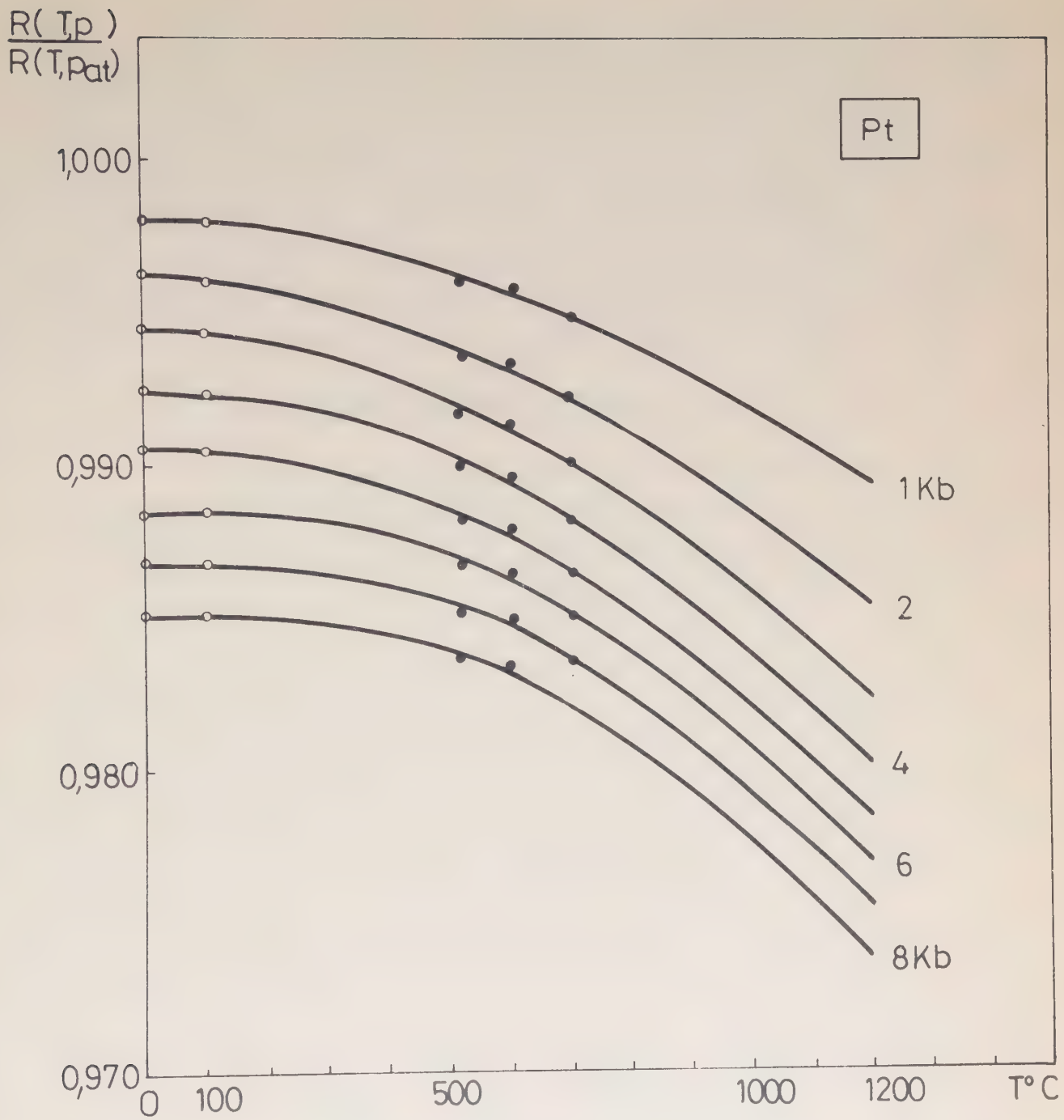


Fig. 6b - Influence de la pression sur la loi résistance-température du platine.

Dans le cas de l'or l'extrapolation est guidée par les résultats de Decker, Van Fleet [34] et de Bourassa [19] qui vont jusqu'à des températures de l'ordre de 900°C au moins et que nous représentons aussi à la figure 6a. Nous considérons que, dans nos résultats, il n'y a pas d'erreur systématique, due à cette extrapolation, sur la température de trempe.

Dans le cas du platine, par contre, nous aurons, pour les trempes depuis des températures élevées, disons supérieures à 800°C, à considérer l'incidence de l'extrapolation sur la température de trempe.

II.3.2. Chauffage régulation, mesure

Dans une première phase d'expériences, nous avons effectué une régulation manuelle de la résistance de l'échantillon à une valeur déterminée en utilisant, pour la montée en température, un enregistreur double, tension-intensité, et pour le maintien à cette température, un pont de Thomson.

Une amélioration primordiale a été obtenue par la mise au point [35] d'un système automatique consistant en un asservissement électronique. Celui-ci maintient l'équilibre entre les tensions V_1 aux bornes de l'échantillon et V_2 aux bornes de la résistance affichée R_a, résistances parcourues par des courants dans un rapport d'intensité constant (figure 7). La montée en température peut se faire en 0,1 seconde.

II.3.3. Fluctuations thermiques

Un des problèmes cruciaux de ce genre d'expériences, ce sont les courants de convection dans le gaz qui entraînent des variations très rapides de la température moyenne, au cours du chauffage de l'échantillon. Nous avons étudié ces fluctuations en les enregistrant à l'oscilloscope. Sans précautions particulières, ces fluctuations peuvent atteindre $\pm$ 50°C dans des fils d'or chauffés à 650°C sous quelques kilobars. Nous nous sommes attachés alors à résoudre ce problème que tous les utilisateurs de la méthode rencontrent.

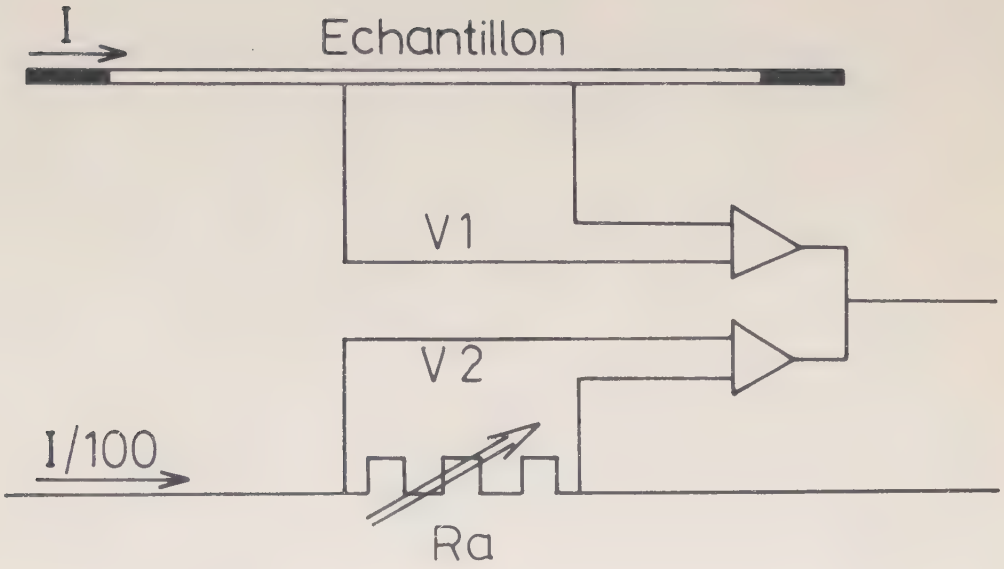


Fig. 7 - Régulation automatique de résistance.
Schéma de principe.

La solution consiste à réduire au maximum compatible avec la nécessité d'un refroidissement rapide le volume utile entourant l'échantillon. Le remplissage de la chambre que nous avons réalisé est représenté à la figure 5.

Finalement, sans utiliser d'asservissement de résistance on trouve à la pression de 5 kb pour le gaz choisi (l'hélium) une stabilité instantanée, vérifiée pour des périodes de 5 minutes, de l'ordre de quelques degrés (2 ou 3) aussi bien pour Au à 850°C que pour Pt à 1200°C.

Si on met en oeuvre la régulation automatique, ces fluctuations sont encore plus faibles, grâce à la réponse rapide du système. Elles ne dépassent pas 0,1 degré.

II.3.4. Gradients de température

a) Gradient radial

Le calcul est fait par QUERE [36] dans le cas d'un fil. Soit Λ le rayon de l'échantillon, K la conductibilité thermique du métal, ρ sa résistivité électrique, I l'intensité du courant de chauffage. Le bilan thermique à travers la surface d'un cylindre de rayon inférieur à Λ, écrit en négligeant le gradient longitudinal, conduit à l'expression suivante du gradient radial :

$$\Delta T = \frac{\rho I^2}{4\pi^2 \Lambda^2 K}$$

En prenant les valeurs de K à pression atmosphérique et celles de ρ et I à 5 kilobars, on trouve :

pour Au à 850°C, $\rho = 9{,}7.10^{-6}\,\Omega$-cm, I = 8,5 A, K = 2,7 W/d°/cm

d'où : $\Delta T \simeq 0{,}5$°C

pour Pt à 1200°C, $\rho = 48{,}3.10^{-6}\,\Omega$-cm, I = 4,75 A, K = 0,82 W/d°/cm

d'où : $\Delta T \simeq 2{,}8$°C

En réalité les valeurs ci-dessus doivent certainement être divisées par un facteur de plusieurs unités car la conductivité thermique du gaz s'accroît notablement avec la pression.

b) Inhomogénéité longitudinale

Elle est en fait beaucoup plus importante que l'inhomogénéité radiale.

Toute mesure par pyrométrie est exclue sous hautes pressions. De plus, le nombre restreint de passages de conducteurs étanches à la pression empêche de disposer plusieurs thermocouples le long de l'échantillon. On est donc réduit à des hypothèses en ce qui concerne la répartition longitudinale de température dans le fil. Mais on peut en avoir une idée globale. Ainsi un fil d'or chauffé sous une pression de 5 kb ne casse que pour une température moyenne inférieure de 8°C au point de fusion à 5 kb (1092° C). Avec les rubans, le résultat est moins bon et on ne peut guère dépasser 970°C.

II.4. Vitesse de trempe

II.4.1. Variation avec la pression

Le refroidissement au cours de la trempe se fait essentiellement par convection dans le gaz. Donc une variation importante de pression, en modifiant les caractéristiques thermiques du gaz, modifie la vitesse de refroidissement. Or il importe que les variations de concentrations observées quand p varie ne soient pas perturbées par une modification des pertes de lacunes pendant la trempe. Trois méthodes sont possibles pour cela.

Tout d'abord on peut compenser l'augmentation de conductivité thermique du gaz aux hautes pressions en utilisant un gaz de moins en moins conducteur. C'est ainsi qu'ont procédé HUEBENER et HOMAN qui ont employé des mélanges de divers gaz (He, Ar, N_2) [37].

On peut aussi asservir le refroidissement à une vitesse linéaire. On travaille à différentes vitesses et on extrapole à vitesse infinie. C'est ce qu'à fait EMRICK pour Au et Al [38].

Enfin, on peut faire en sorte que même aux faibles pressions, la vitesse soit assez élevée pour que les pertes y soient négligeables. C'est cette solution que nous avons adoptée. Le gaz inerte dont la conductivité thermique est la plus forte est l'hélium ; c'est lui que nous avons choisi comme milieu transmetteur de pression. Les vitesses initiales de refroidissement obtenues pour Au et Pt à différentes températures et différentes pressions sont indiquées au tableau III. Elles sont de l'ordre de 60 000°/s. Pour une température donnée, ces vitesses n'augmentent pratiquement plus quand la pression a atteint 1 ou 2 kilobars.

II.4.2. Contraintes thermiques

Pour la technique choisie, le seul écrouissage possible est dû éventuellement aux contraintes thermiques, les couches externes de l'échantillon se refroidissant toujours plus vite que les couches internes.

Deux paramètres interviennent : la vitesse de trempe et les dimensions. On peut montrer que l'écrouissage par contraintes thermiques sera inexistant si l'une des deux conditions ci-dessous est réalisée [39] :

- vitesse de trempe inférieure à une vitesse critique :

$$v_c = 5(1 - \sigma)\frac{\delta\Sigma_c}{\alpha\mu\Lambda^2}$$

ou :

- rayon Λ inférieur à un rayon critique :

$$\Lambda_c = \left[5(1 - \sigma)\frac{\delta\Sigma_c}{\alpha\mu v}\right]^{1/2}$$

δ est la diffusivité thermique, Σ_c la contrainte de cisaillement critique, α la dilatation thermique, μ le module de cisaillement du métal.

Pressions / Températures	0,4 Kb	2 Kb	3,5 Kb	5 à 7 Kb
850°C	40 000°/s	80 000°/s	85 000°/s	90 000°/s
700°C	35 000°/s	← - - - 70 000°/s - - - →		

Fils d'OR, Φ 70 µm

Pressions / Températures	0,003 Kb	0,5 Kb	≥ 3 Kb
1200°C	33 000°/s		90 000°/s
1060°C	30 000°/s		85 000°/s
800°C	24 000°/s	60 000°/s T_{finale}=77 K	80 000°/s

Fils de PLATINE, Φ 70 µm

TABLEAU III : VITESSES INITIALES DE REFROIDISSEMENT
(trempe par coupure d'un courant de chauffage en atmosphère d'HELIUM gazeux)

On trouve ainsi que :

- pour des fils de 70 µm la vitesse doit être inférieure à 200.000°/sec dans l'or et à 170 000°/sec dans le platine
- pour une vitesse de 80 000°/sec.,le diamètre des fils doit être inférieur à 110 µm dans les deux cas

Ces conditions sont toujours réalisées dans nos expériences.

II.5. Mesures de résistivité électrique

Leur fondement est la règle de Mathiessen. Selon cette règle, la résistivité électrique $\rho(T)$ d'un métal à température T est la somme de deux termes. Le premier $\rho_o(T)$ représente la résistivité du réseau sans défauts et dépend de la température. Le second $\Delta\rho_d$ est la résistivité due aux défauts de structure et il est supposé indépendant de la température. $\rho(T)$ s'écrit :

$$\rho(T) = \rho_o(T) + \Delta\rho_d \qquad /22/$$

La résistivité $\Delta\rho$ due aux lacunes retenues par trempe, apparaît donc comme la différence entre la résistivité de l'état non trempé et celle de l'état trempé. Le résultat est d'autant plus précis que la température de mesure est plus basse.

II.5.1. Mesures à 77 K

On peut procéder de deux manières :

. Immersion de l'échantillon dans un bain d'azote liquide

Après la trempe jusqu'à l'ambiante, on décomprime, on démonte la chambre d'expériences, et on plonge l'échantillon dans un bain d'azote liquide. Ces opérations demandent quelques minutes.

L'immersion peut provoquer un écrouissage de l'échantillon. On prend la précaution d'une pénétration lente dans l'azote liquide.

Enfin la hauteur d'azote liquide au-dessus de l'échantillon est maintenue constante pendant les mesures pour éviter une correction de pression hydrostatique.

. Immersion de la chambre d'expériences dans l'azote liquide

Cette façon de procéder présente l'avantage de permettre des mesures de résistance immédiates sans séjour à la température ambiante. Cette possibilité peut être précieuse pour les métaux où les lacunes sont mobiles à 273 K.

Compte tenu des appareillages, les mesures à 77 K sont les plus commodes. Elles sont faites par une méthode d'opposition avec déséquilibre. D'une façon générale, avec un courant de mesure de l'ordre de 0,1 A, l'écart type sur une série de vingt mesures est de l'ordre de 3.10^{-4}. Nous avons vérifié à l'aide d'un échantillon témoin que les variations possibles de la température du bain ne dépassent pas l'incertitude expérimentale.

Cette incertitude nous donne un renseignement important : avec les valeurs connues de l'enthalpie de formation H^F et de la résistivité d'une lacune ρ_1 dans Au et Pt, elle nous indique la température minimale de trempe T_m que notre technique nous autorise. On trouve en prenant dans les deux cas $S^F/k \simeq 1,5$ et en tolérant une incertitude de 10°/₀ sur le résultat :

pour Au (avec $H^F = 0,94$ eV[40] et $\rho_1 = 1,8.10^{-6}$ Ω-cm [41]) :

$$T_m = 650°C$$

pour Pt (avec $H^F = 1,5$ eV[42] $\rho_1 = 5,5.10^{-6}$ Ω-cm[43]) :

$$T_m = 900°C$$

II.5.2. Mesures à 4 K

Elles n'ont été utilisées qu'exceptionnellement car elles nécessitent après la trempe, le démontage et le transport de l'échantillon jusqu'à un banc de mesure. D'après la relation /22/, elles sont pourtant plus précises que les mesures à 77 K et conviennent bien aux trempes depuis basse température et aux analyses fines des spectres de restauration isochrone.

CHAPITRE III

VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS L'OR

C'est dans l'or que le volume de formation d'une lacune a été déterminé pour la première fois par la méthode de trempe sous haute pression.

Au début de ce travail il existait deux valeurs du volume en question obtenues par cette méthode : HUEBENER et HOMAN [44] ont trouvé 0,53 v_{at} et GRIMES [45] a obtenu 0,52 v_{at}. Plus récemment EMRICK [46] a publié la valeur 0,65 v_{at} et il attribue l'écart important avec les autres résultats publiés au fait qu'il a pris en considération le rôle de la pression sur la résistance mesurée pour déterminer la température de trempe, ce que les auteurs précédents avaient fait de manière incomplète.

Il était intéressant de reprendre ce type d'expériences en cherchant à se situer par rapport à ces résultats. Nous avons, nous aussi, tenu compte de la variation de résistance avec la pression. Nous avons, de plus, maîtrisé un problème également important : celui des fluctuations quasi instantanées de la température moyenne de trempe qui, dans les expériences citées ci-dessus, peuvent atteindre couramment $\pm$ 10°C pour des températures de 600°C à 700°C et qui, dans notre cas, ont pu être ramenées à quelques fractions de degrés seulement. Enfin, nous avons fait la détermination à deux températures différentes.

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus, nous allons discuter du choix des conditions les mieux appropriées pour la mesure envisagée.

III.1. Recherche des meilleures conditions d'étude

La mesure du volume de formation des lacunes, avec la méthode que nous utilisons, est basée sur l'hypothèse que l'excès de résistivité électrique induit par la trempe est proportionnel à la concentration de lacunes présentes initialement à l'équilibre. Nous allons voir que le chauffage des échantillons à la température de trempe en atmosphère d'hélium sous haute pression peut introduire une contribution à la résistivité autre que celle liée aux lacunes. En particulier, nous avons trouvé que, si la température et la pression sont assez élevées, la résistivité trempée ainsi que l'allure des spectres de restauration dépendent du temps de maintien à la température de trempe. Nous discuterons et exploiterons ces phénomènes au chapitre V. Nous nous limiterons ici à leur description et à la recherche des conditions expérimentales les plus favorables.

III.1.1. Influence du temps de maintien à la température de trempe

Nous avons fait varier le temps de maintien à la température de trempe dans une large gamme, depuis quelques secondes jusqu'à plusieurs minutes. Nous avons pu vérifier que, pour des trempes depuis 700°C, la résistivité trempée ne dépend pas de ce temps de chauffage, quelle que soit la pression entre quelques bars et quelques kilobars (figure 8). Au contraire, pour des trempes depuis plus haute température et quelques kilobars, la résistivité trempée décroît d'abord fortement lorsque le temps de séjour à la température de trempe augmente. Elle se met ensuite à croître. On trouvera à la figure 9 le résultat obtenu pour des trempes depuis 850°C sous une pression de 5 kilobars.

La diminution initiale de résistivité trempée n'est pas liée à un problème de temps de mise en équilibre thermique de l'échantillon : nous avons vérifié à l'oscilloscope que, grâce à l'excellente qualité de la régulation utilisée, la température de trempe est atteinte en un temps de l'ordre de 0,1 seconde. Dans cette zone des temps de chauffage courts, il convient de tenir compte du temps d'établissement de la concentration d'équilibre vers 850°C qui est de quelques dixièmes de seconde [47]. Le temps

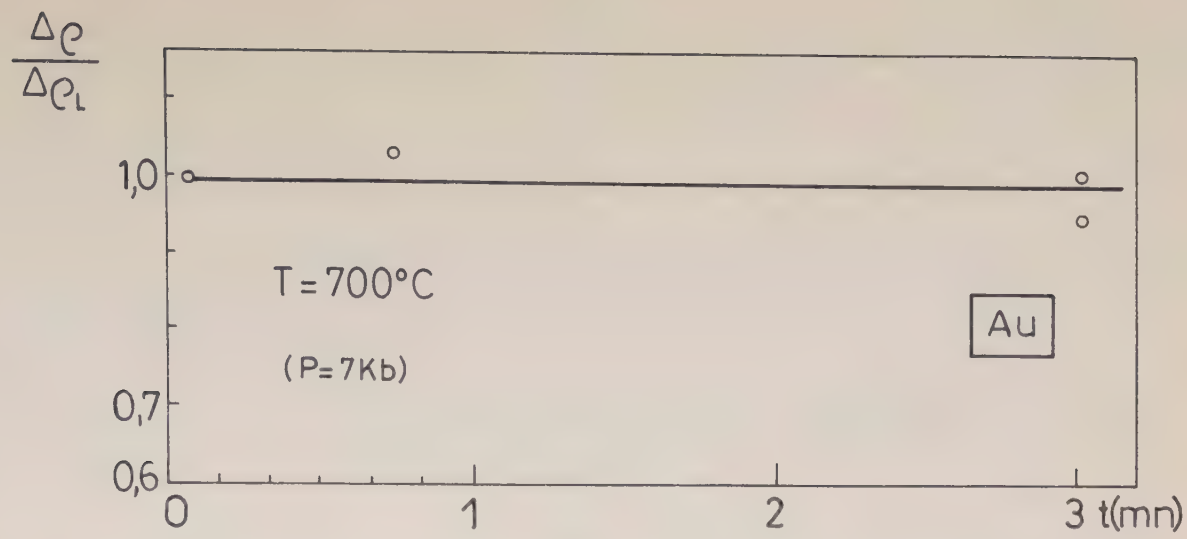


Fig. 8 - Influence du temps de chauffage sur la résistivité trempée depuis basse température.

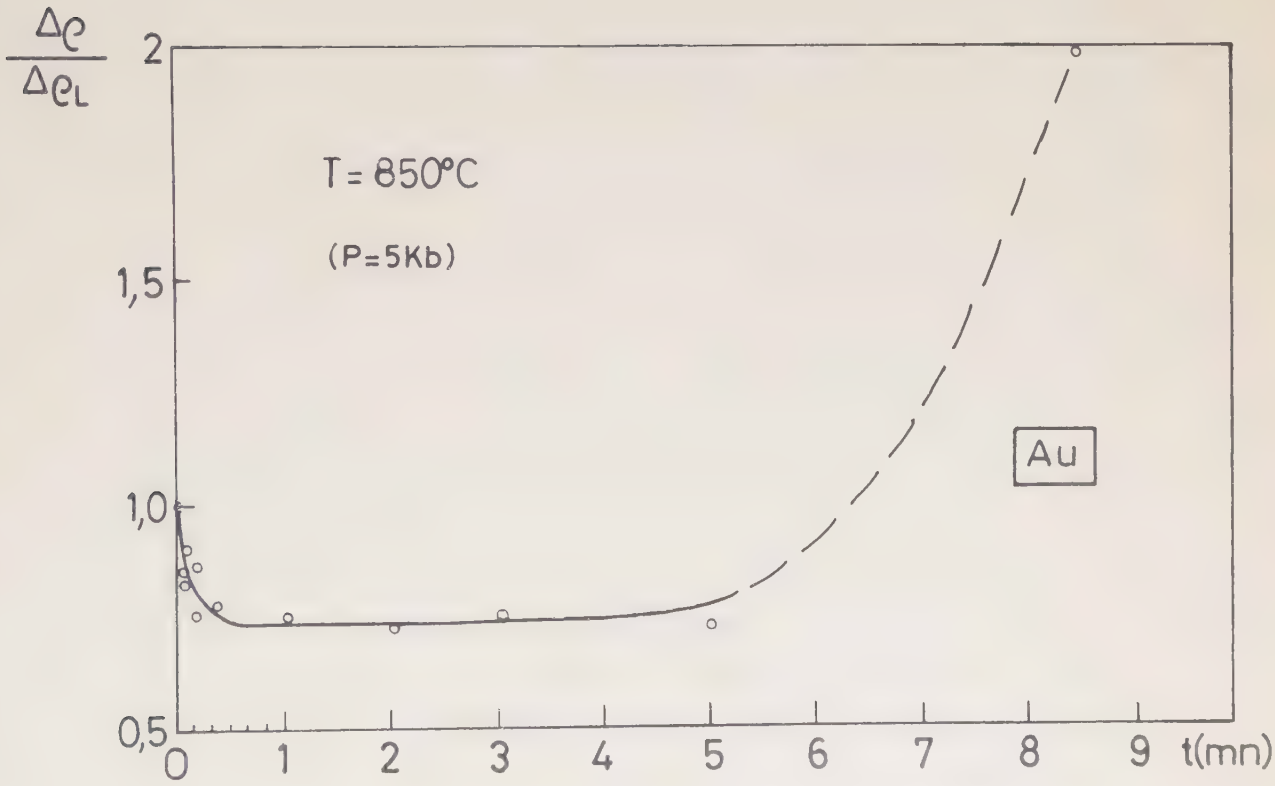


Fig. 9 - Influence du temps de chauffage sur la résistivité trempée depuis haute température. $\Delta\rho_L$ est la résistivité due aux lacunes seules.

de chauffage minimum à respecter est donc voisin de 1 seconde.

Nous verrons au chapitre V que le phénomène observé est lié à la pénétration d'hélium dans l'échantillon.

III.1.2. Restauration isochrone de la résistivité retenue par trempe sous pression

On sait que, après trempes sous pression atmosphérique, les lacunes s'éliminent essentiellement en deux stades [48]. L'un, centré sur 80°C environ, correspond aux lacunes isolées ; le second vers 350°C est dû à l'élimination de tétraèdres de fautes d'empilement formés par agglomération des lacunes au cours de l'élimination de la sursaturation.

Nous avons étudié, pour notre part, la restauration de la résistance électrique d'échantillons chauffés pendant quelques minutes sous pression d'hélium de 400 bars, puis trempés. Nous avons mis en évidence le phénomène suivant : après le stade classique d'élimination des lacunes, si on poursuit le recuit, non seulement on ne retrouve pas la valeur initiale mais, de surcroît, on observe une augmentation. (figure 10).

Ces deux effets s'atténuent lorsqu'on augmente l'intervalle entre deux températures de recuit consécutives. En faisant un recuit direct à 850°C, on restaure à peu près entièrement la résistance. Dans tous ces cas, on a pu remarquer que le rapport des résistances entre 273 K et 77 K retrouve à la précision près de la mesure (de l'ordre de $\pm 1.10^{-3}$) sa valeur de départ. La remontée observée n'est donc sans doute pas liée à une augmentation de résistivité électrique, mais plutôt à un effet géométrique difficile à interpréter ; nous retiendrons que, pour échapper à la perturbation qu'il apporte, il convient d'effectuer après trempe des recuits directs à 850°C. Il ne subsiste alors qu'une très légère augmentation de la résistance de base à 77 K qui ne se produit que pour des trempes répétées. Nous prenons la précaution de changer d'échantillon tous les 3 ou 4 cycles.

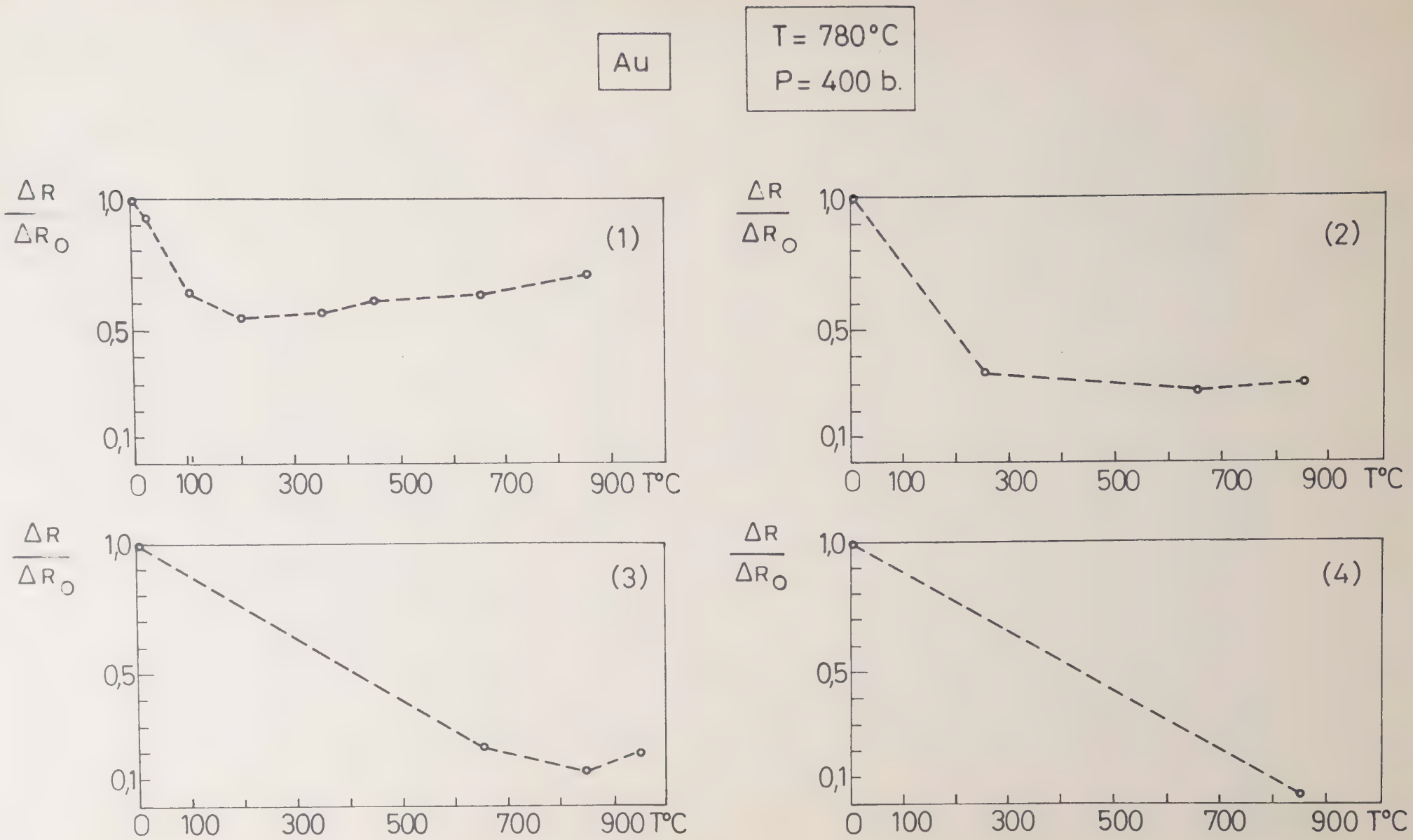


Fig. 10 - Influence du pas du recuit sur la restauration isochrone de résistance électrique (temps de recuit : 30 mn) : seul un recuit direct à 850°C permet de retrouver la résistance de base.

Lorsque la trempe est faite sous des pressions de quelques kilobars, l'allure du spectre isochrone dépend du temps de maintien à la température de trempe (figure 11). Pour des temps de chauffage courts, de quelques secondes, le spectre de restauration est tout à fait similaire à celui que l'on connaît pour les trempes sous pression atmosphérique. En particulier, l'amplitude relative du deuxième stade est normale et après recuit à 600°C, on retrouve la résistance initiale. Au contraire, après chauffage de plusieurs minutes à la température de trempe, l'amplitude relative de la restauration qui se produit au-dessus du premier stade augmente considérablement. La restauration de la résistance initiale est plus difficile : elle nécessite en général un chauffage jusqu'à 850°C et il arrive qu'elle ne soit pas complète. Dans ce dernier cas, on retrouve la situation des trempes sous 400 bars. On adopte alors la formule du recuit direct à 850°C.

III.2. Résultats expérimentaux

Avec le mode opératoire habituel, l'échantillon séjourne quelques minutes à la température ambiante entre la fin de la trempe et son immersion dans l'azote liquide pour la mesure électrique. Nous avons vérifié que ce palier n'entraîne pas de restauration notable de l'excès de résistivité induit par la trempe.

Pour cela, nous avons utilisé la possibilité que donne notre appareillage d'obtenir des pressions élevées avec la chambre d'expériences plongée dans l'azote liquide. Après la trempe, sans aucun démontage ni réchauffage, la résistance de l'échantillon est mesurée à 77 K. Ensuite on suit son évolution au cours de recuits isothermes réalisés en chauffant l'échantillon par effet Joule à 20°C. Le résultat est indiqué à la figure 12 pour une trempe effectuée sous 2,5 kilobars après un chauffage de 5 minutes à 850°C.

Pendant les cinq premières minutes à 20°C, la résistance diminue seulement d'une quantité de l'ordre de 0,5°/$_0$ de la résistance totale trempée. Le temps nécessaire à l'immersion de l'échantillon dans l'azote liquide n'est donc pas gênant pour la mesure envisagée.

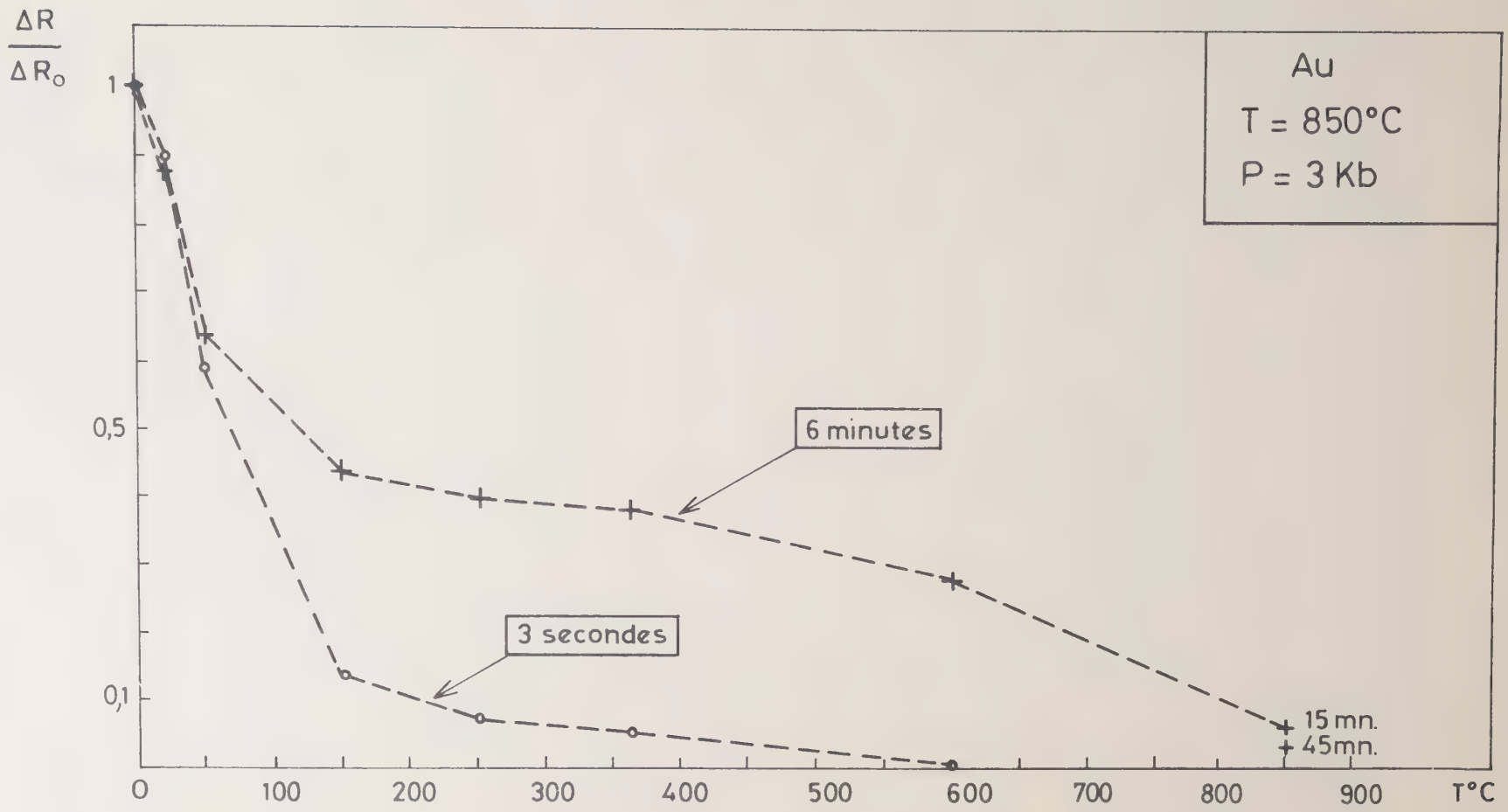


Fig. 11 - Influence du temps de maintien à la température de trempe sur le spectre isochrone (temps de recuit : 15 mn). Cas des trempes sous haute pression.

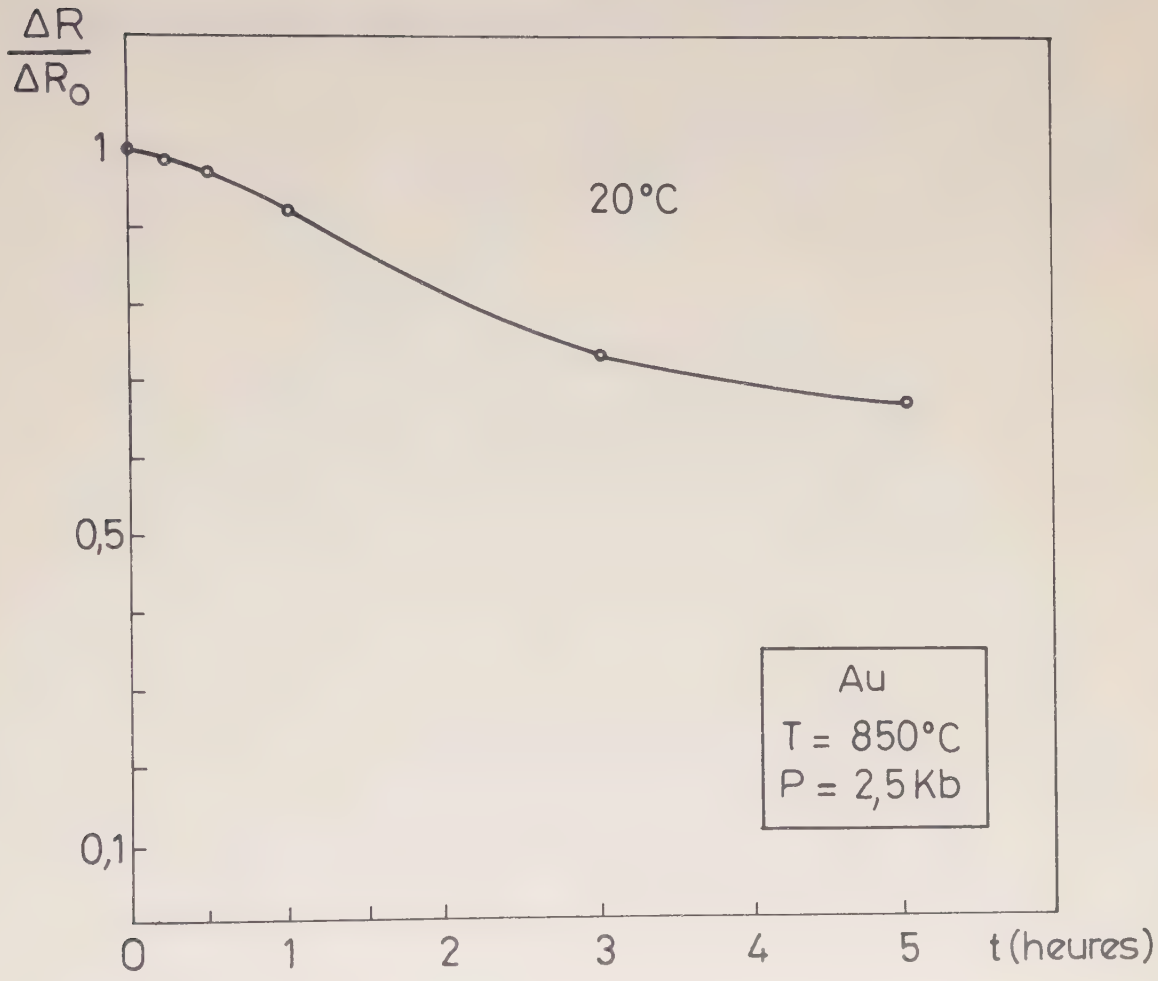


Fig. 12 - Evolution isotherme de la résistance d'un fil d'or après une trempe jusqu'à 77K.

III.2.1. Enthalpie de formation des lacunes

Notre but n'est pas d'approfondir cette question. Nous voulons seulement nous assurer que nous retrouvons, dans nos conditions expérimentales particulières, en tout cas pour des pressions de quelques centaines de bars, l'enthalpie de formation des lacunes qui a été déterminée maintes fois sous pression atmosphérique.

Nous avons fait des trempes sous une pression de 400 bars, pour laquelle les vitesses initiales atteignent 40 000°C/sec, avec des fils de 70 µm de diamètre. Pour les recuits nous avons adopté les conditions définies au paragraphe précédent.

Nous indiquons à la figure 13 les résultats obtenus pour des températures de trempe comprises entre 700°C et 820°C. Les points s'alignent bien sur une droite dont la pente, calculée par une méthode des moindres carrés correspond à l'enthalpie :

$$H^F_{400b} = (0,93 \pm 0,03 \text{ eV}) \qquad /23/$$

En prenant un volume de formation V^F de l'ordre de 0,5 v_{at} la contribution du terme pV^F pour 400 bars est de 2.10^{-3} eV, c'est-à-dire négligeable devant l'incertitude expérimentale. On a donc $U^F \simeq 0,93$ eV. Comme l'indique le tableau IV où sont reportées les valeurs de U^F obtenues par diverses techniques, notre valeur est en excellent accord avec les valeurs les plus fréquentes.

On peut vérifier aisément que la résistivité retenue par trempe est conforme aux estimations que l'on peut faire à partir des mesures à l'équilibre et à partir de la résistivité des lacunes. Par exemple, à 700°C, les mesures simultanées de longueur et de paramètre conduisent à une concentration de 3.10^{-5} [49]. En prenant pour résistivité des lacunes 1,5 à $2,4.10^{-6}$ Ω.cm/°/$_o$ [50] [41] [51], on s'attend à une résistivité trempée comprise entre $4,5.10^{-9}$ et $7,2.10^{-9}$ Ω-cm. Nos trempes donnent $4,8.10^{-9}$. L'accord est donc très satisfaisant.

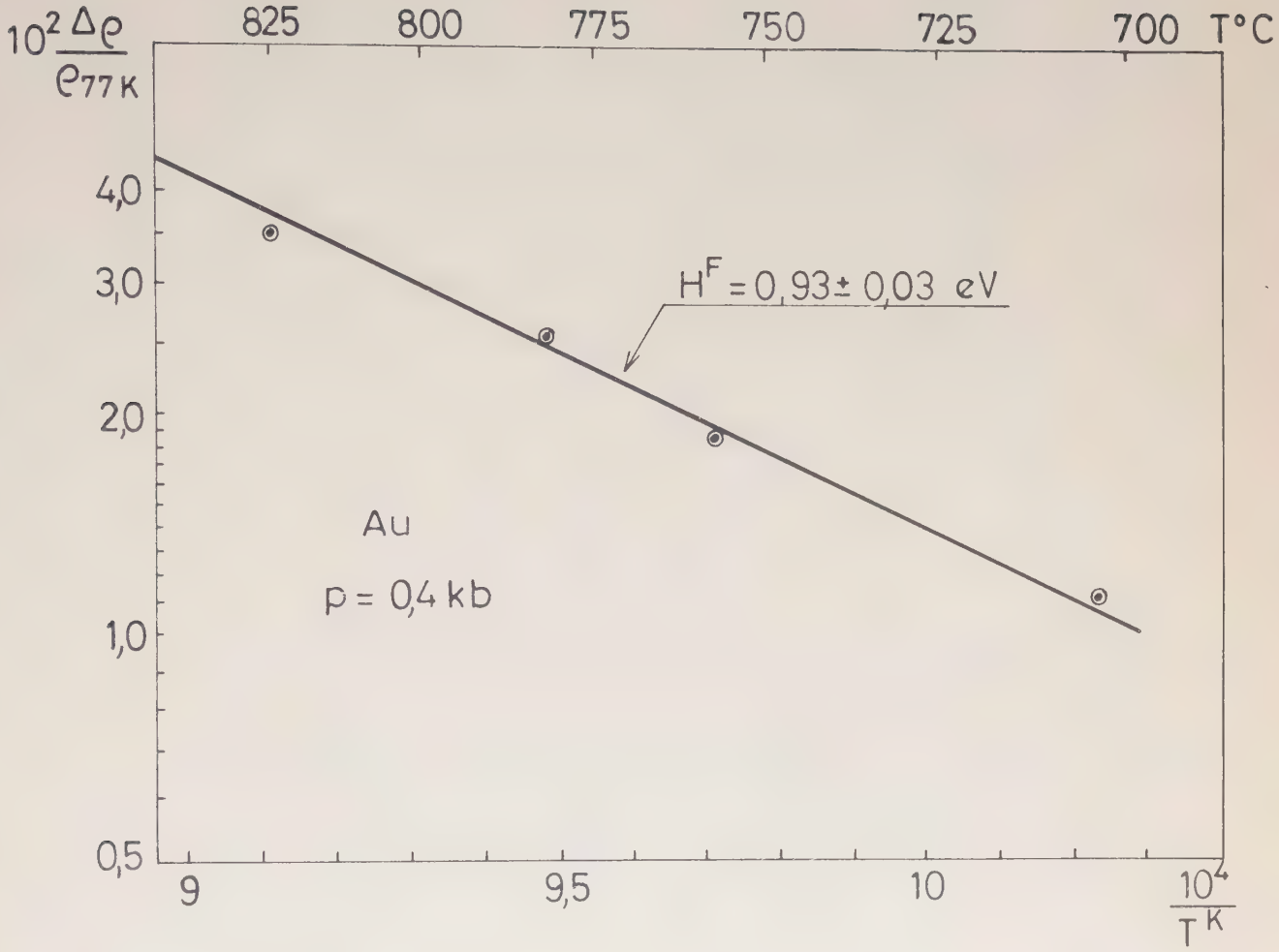


Fig. 13 - Détermination de l'enthalpie de formation d'une lacune dans l'or. La résistivité à 77K est $0,48.10^{-6}$ Ω.cm.

U_L^F (en eV)	Référence	Méthode de détermination
0,94	(a)	Mesures de concentrations de lacunes à l'équilibre
1,00	(b)	Mesures de chaleur spécifique à haute température
0,82 0,93 0,94 0,95 0,97 0,98 0,98 0,99 1,02	(c) cette étude (d) (c) (c) (c) (c) (c) (c)	Trempe et mesures de résistivité électrique
0,83 0,97	(c) (c)	Trempe et mesures d'énergie libérée
0,98	(c)	Trempe et mesures d'allongement

(a) : [40]
(b) : cf. [106] p. 64
(c) : d'après [109]
(d) : [48]

TABLEAU IV : ENERGIE DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS L'OR

III.2.2. Volumes de formation à différentes températures

Nous avons fait des trempes depuis deux températures : 700° et 850°C.

a) Trempes depuis 700°C

Cette température a été choisie parce qu'elle est proche des températures où les déterminations antérieures ont été faites. On trouvera à la figure 14 les variations du logarithme de la résistivité trempée en fonction de la pression pour diverses valeurs jusqu'à 8 kilobars. On a vu plus haut que, pour cette température de trempe, le temps de chauffage à la température de trempe n'influençait pas le résultat. Les points sont situés sur une droite dont la pente calculée par une méthode des moindres carrés, correspond à :

$$\boxed{V^F_{700°C} = (0,50 \pm 0,05) v_{at}} \qquad /24/$$

b) Trempes depuis 850°C

Les points obtenus à diverses pressions pour des temps de chauffage de 3 secondes, sont reportés sur la figure 14. L'alignement est satisfaisant et conduit à un volume de formation :

$$\boxed{V^F_{850°C} = (0,59 \pm 0,05) v_{at}} \qquad /25/$$

III.2.3. Commentaires sur l'incertitude expérimentale

a) Dispersion expérimentale

On constate qu'elle n'est pas plus faible pour les trempes depuis 850°C que pour celles depuis 700°C. On peut s'en étonner puisque la précision des mesures électriques est meilleure pour des résistivités trempées plus fortes. En fait, nous avons déjà vu que la résistivité trempée depuis

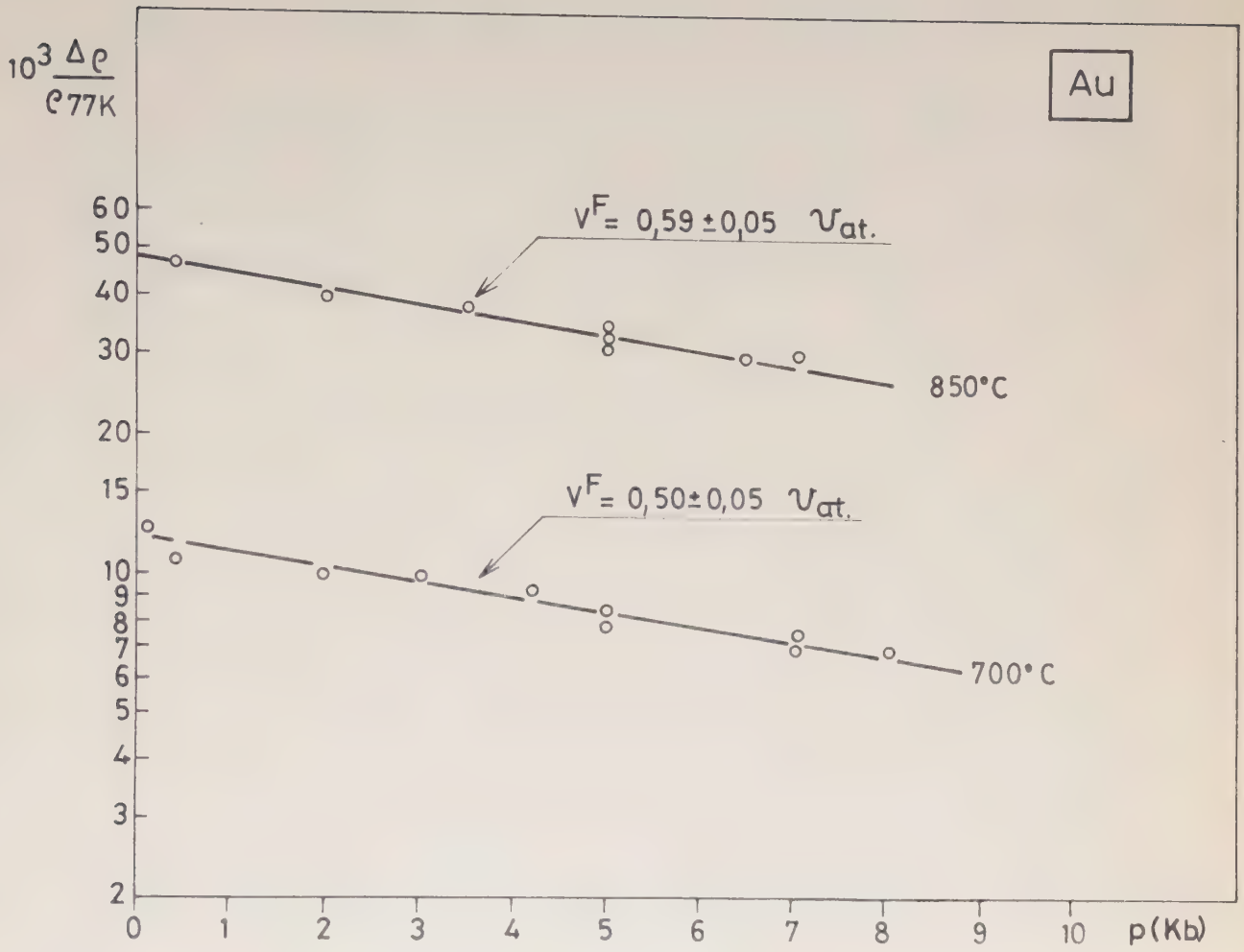


Fig. 14 - Influence de la pression sur la résistivité trempée dans l'or pour différentes températures.

La pente est égale à $-\frac{V^F}{kT}$

850°C dépend fortement du temps de maintien à cette température dans la zone des temps courts où nous travaillons. Une incertitude sur le temps de maintien a donc une forte répercussion sur le résultat.

On observe sur la figure 9 que dans la zone des temps courts considérée, la dispersion des points est assez grande, 2 à 3 fois plus importante que pour des temps de quelques minutes. Il faut sans doute voir là l'origine principale de la faible précision sur le volume de formation obtenu..

b) Temps de chauffage à 850°C

En toute rigueur, il conviendrait d'extrapoler la courbe reliant la résistivité trempée au temps de chauffage à la température de trempe jusqu'à une seconde environ (cf. III.1.1.). On peut évaluer graphiquement la correction correspondante, qui se situe vers 4°/$_0$ pour 850°C et 5 kilobars. En admettant qu'elle est nulle à pression atmosphérique, on trouve que cela abaisserait le volume de formation d'environ 0,05 v_{at}.

L'ordre de grandeur obtenu indique que l'on a là une cause d'erreur systématique appréciable qui va dans le sens d'un resserrement de l'écart entre les valeurs des volumes de formation mesurés à 850°C et 700°C.

III.3. Causes possibles de variation avec la température du volume de formation mesuré

III.3.1. Existence de complexes lacune-lacune et lacune-impureté

Des associations de défauts se produisent pendant la trempe : l'incidence de ces effets sur le volume de formation mesuré peut être estimée (voir Annexe I). A 700°C, la correction n'est pas significative ; à 850°C, elle est de l'ordre de - 0,02 v_{at}. Finalement, la valeur du volume obtenue à 850°C (0,59 v_{at}) doit être ramenée, après la correction d'extrapolation et celle due à la réorganisation des lacunes pendant la trempe, à 0,52 v_{at} environ.

III.3.2. Variations intrinsèques : coefficient de dilatation thermique des lacunes

Le coefficient de dilatation thermique α du métal à pression constante s'écrit, en appelant V le volume :

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big]_p$$

Il est commode de définir un coefficient analogue pour la lacune par la relation :

$$\alpha_L = \frac{1}{V^F}\frac{\partial V^F}{\partial T}\Big]_p$$

Jusqu'à une date récente (1972) on prenait couramment :

$$\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 1 \quad \text{(références [52] à [55])}$$

Des résultats expérimentaux nouveaux obtenus pour le volume d'autodiffusion du zinc [56] et du cadmium [57] donnent pour ces deux métaux un rapport $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ voisin de 15. Un calcul atomistique utilisant un potentiel de Morse confirme cet ordre de grandeur dans le cas du zinc [58].

Pour notre part, nous avons évalué le coefficient de dilatation des lacunes par d'autres méthodes utilisant des relations de thermodynamique et des relations empiriques. Le détail des calculs est donné en annexe II. Le résultat, pour les quelques métaux auxquels nous avons appliqué ce calcul est que $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ est plutôt de l'ordre de 5 que de 1.

C'est vrai en particulier pour l'or. Si nous appliquons ce résultat aux valeurs du volume de formation obtenues, nous trouvons en prenant pour $V^F_{850°}$ la valeur corrigée de 0,52 v_{at} (cf. III.3.1.), avec $\alpha = 5{,}6.10^{-5}$ [59] et $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 5$:

$$V^F_{700°} \simeq 0{,}50\ v_{at}$$

III.4. Valeur vraie du volume de formation d'une lacune

Compte tenu de la correction d'extrapolation en fonction du temps de chauffage et de formation de défauts complexes pendant la trempe, compte tenu aussi de la variation intrinsèque du volume de formation avec la température, nos deux déterminations sont concordantes. Elles donnent pour valeur du volume de formation d'une lacune à 700°C :

$$\boxed{V^F_{700°C} = (0,50 \pm 0,05)\, v_{at}} \qquad /26/$$

III.4.1. Discussion de la valeur obtenue

a) Vue d'ensemble sur les valeurs publiées

Nous répartirons les résultats existants en deux groupes correspondant aux tableaux V et VI.

Au tableau V figurent les résultats déduits de mesures de longueur ou de paramètre cristallin. Rappelons les relations, données au chapitre I, qui sont à la base de cette détermination :

$$\frac{\Delta l}{l} = C\,\frac{V^F}{v_{at}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta a}{a} = C\,\frac{V^R}{v_{at}}$$

La valeur de $0,45\ v_{at}$ a été déduite par SIMMONS et BALLUFFI de mesures d'allongement après trempe faites par BAUERLE et KOEHLER [60] en prenant pour concentration de lacunes la valeur déterminée par leurs mesures à l'équilibre [49]. Une cause d'erreur systématique appréciable réside dans les pertes de lacunes au cours de la trempe [60], qui entraînent un résultat par défaut.

Les autres valeurs, qu'elles soient obtenues par mesures d'allongement ou mesures de paramètre, utilisent toutes une concentration déduite de la résistivité spécifique des lacunes ρ_L. Or les résultats publiés pour

Méthode	Résultat publié (en v_{at})	Référence	Valeur de ρ_L utilisée (en $\mu\Omega$-cm°/$_o^{-1}$)	Valeurs de ρ_L publiées (en $\mu\Omega$-cm°/$_o^{-1}$)	Valeurs de V^F (en v_{at})
Variation de longueur après trempe	0,45 ± 0,10	BAUERLE, KOEHLER [60] SIMMONS, BALLUFFI [49]	-	-	⩾ 0,45
	0,57 ± 0,05	BAUERLE, KOEHLER [60] DE SORBO [125]	1,8	1,5 à 1,8	0,47 - 0,57
	0,42 ± 0,04	MORI et Col. [92]	1,5	1,5 à 1,8	0,42 - 0,50
Variation de paramètre après trempe	0,56 ± 0,02	HERTZ et Col. [126]	1,5	1,5 à 1,8	0,56 - 0,47

TABLEAU V : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS L'OR DEDUIT DE MESURES DE LONGUEUR OU DE PARAMETRE CRISTALLIN

Température de détermination	Valeur de V^F publiée (en v_{at})	Référence	Corrections (en v_{at})			Valeur finale à 700 °C
			Loi résistance température	Variation de V^F avec T	Variation de v_{at} avec T	
600 °C	0,52 ± 0,07	GRIMES [45]	+ 0,03	+ 0,016	- 0,003	0,56 ± 0,08
640 °C	0,65 ± 0,04	EMRICK [46]	- 0,02	+ 0,010	- 0,002	0,64 ± 0,04
680 °C	0,53 ± 0,04	HUEBENER HOMAN [44]	+ 0,04	+ 0,003	- 0,000	0,57 ± 0,04
700 °C	0,50 ± 0,05	cette étude	0	0	0	0,50 ± 0,05
850 °C	0,52 ± 0,05		0	- 0,02	+ 0,004	0,50 ± 0,05

TABLEAU VI : VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS L'OR OBTENU AU MOYEN DE TREMPES SOUS HAUTES PRESSIONS

ρ_L vont de $1,5.10^{-6}$ Ω-cm-°/$_o^{-1}$ [50] à $2,4.10^{-6}$ Ω-cm-°/$_o^{-1}$ [51]. Même en considérant que cette dernière valeur est nettement par excès, il reste encore une incertitude appréciable qui se répercute directement sur le volume de formation (tableau V).

Pour ces raisons, nous ne discuterons que les valeurs obtenues au moyen de la trempe sous haute pression. Le tableau VI indique les valeurs publiées. En vue d'une comparaison valable nous faisons la correction qui correspondrait à l'utilisation uniforme de notre loi de variation résistance-pression pour déterminer la température de trempe. De plus, nous ramenons toutes les valeurs à la même température de 700°C en prenant $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 5$ et nous les exprimons en fractions du volume atomique à 700°C.

EMRICK [46] trouve un volume de formation ($0,65\ v_{at}$) sensiblement plus élevé que les autres. La valeur annoncée est en fait la moyenne de trois valeurs [46], obtenues chacune pour un échantillon différent :

$$0,68 \pm 0,02\ v_{at}$$
$$0,59 \pm 0,02\ v_{at}$$
$$0,68 \pm 0,09\ v_{at}$$

Il faut remarquer que, dans ce travail, les vitesses de trempe ne dépassent pas 20.000°/sec. Pour s'affranchir des pertes de lacunes pendant la trempe, EMRICK fait varier la vitesse de trempe, pour une même température et une même pression, et il extrapole à vitesse infinie. L'incertitude résultant de l'extrapolation peut nuire à la précision du résultat.

Avec les marges d'erreur indiquées, les autres résultats sont compatibles avec la valeur que nous avons trouvée et qui résulte, en fait, de deux déterminations concordantes.

Il est intéressant de comparer cette valeur au volume d'autodiffusion qui a été mesuré dans l'or.

b) Comparaison de la valeur obtenue au volume d'autodiffusion dans l'or

Le volume d'autodiffusion V^A a été mesuré dans l'or par DICKERSON et col. [61] et par BEYELER [62], qui trouvent respectivement 0,71 v_{at} et 0,72 v_{at} pour une température de 900°C.

Pour faciliter la comparaison avec le volume de formation des lacunes à 700°C, nous allons appliquer une correction de température. BEYELER [62] propose la loi suivante qui rend compte des variations observées du volume avec la température T :

$$V^A = 0{,}8.10^{-3}T + 6{,}166 \qquad \text{(en cm}^3\text{/mole)}$$

Notons au passage que cette relation correspond à $\frac{1}{V^A} \frac{\partial V^A}{\partial T}\Big]_p = 2\ \alpha$ à 1000 K. La correction conduit à un volume qui est sensiblement le même dans les deux cas :

$$V^A_{700} = 0{,}68\ v_{at}$$

Il convient de remarquer que les valeurs publiées sont rapportées à la valeur du volume atomique à la température ambiante. En tenant compte de la dilatation thermique du réseau entre 20°C et 700°C, on aboutit à la valeur suivante :

$$V^A_{700°C} = 0{,}66\ v_{at,700°C}$$

D'autre part, le volume de migration des lacunes obtenu par EMRICK [15] est :

$$V^M = (0{,}15 \pm 0{,}02)\ v_{at}$$

Cette valeur est obtenue à 70°C. La double correction sur V^M et v_{at} pour obtenir la valeur à 700°C ne modifie pas le résultat de façon significative.

Finalement, par différence entre $V^A_{700°C}$ et $V^M_{700°C}$, on obtient pour le volume de formation :

$$V^F_{700°C} = 0,51\ v_{at}$$

Cette valeur est en accord très satisfaisant avec notre résultat de $0,50\ v_{at}$.

III.4.2. Relaxation des atomes autour d'une lacune

a) Problèmes posés par l'estimation du volume de relaxation macroscopique

Ce volume V^R a été défini au chapitre I et nous avons écrit l'égalité qui le lie au volume de formation :

$$V^F = v_{at} + V^R \qquad /7/$$

Il est donc aisé de le déduire de V^F. Mais il convient de revenir maintenant sur une hypothèse nécessaire pour écrire la relation /7/ : on a supposé que, lors de la création d'une lacune, l'atome, après avoir quitté son site, vient se fixer à la surface de l'échantillon. C'est là l'origine de la contribution v_{at} à la variation de volume extérieur.

Pour que ceci soit valable, il faut que la surface soit la source efficace de lacunes. Des expériences de SEIDMAN et BALLUFFI [47] sur des lames d'or polycristallines d'épaisseur 0,18 mm, de largeur 0,89 mm recuites pendant 2 heures à 900 - 1000°C montrent, par mesure du temps de mise en équilibre des lacunes et comparaison des résultats aux diverses solutions théoriques possibles, que les sources efficaces sont, dans ces expériences, les dislocations du réseau. Pour qu'il en soit ainsi dans nos échantillons, qui ont une structure proche de la structure bambou, il faut que le réseau de Franck ait une dimension inférieure au diamètre du fil (70 µm). En première approximation, la taille de ce réseau est donnée, en fonction de la densité de dislocation d, par $d^{-1/2}$. En prenant

comme valeur limite de d pour des échantillons bien recuits 10^6 à 10^4 cm/cm^3 [63], on trouve un réseau de Franck de 10 à 100 µm. Il n'est donc pas exclu que les dislocations puissent jouer un rôle. Dans ce cas, l'atome issu du site lacunaire va se fixer sur une dislocation, en provoquant la montée d'un cran. En fait, cela ne modifie pas la longueur de ligne de dislocation. Par suite, le nombre d'atomes concernés par les distorsions associées au coeur de la dislocation reste le même. En première approximation, la contribution de ce processus à l'augmentation de volume extérieur devrait donc être là encore de un volume atomique.

Nous utiliserons donc la relation /7/ pour calculer V^R à partir de la valeur que nous avons trouvée pour V^F, ce qui donne :

$$V^R = -\ 0{,}50\ v_{at} \qquad /27/$$

b) Déplacements locaux

Dans l'hypothèse du continuum, le volume local de relaxation se déduit du volume macroscopique V^R à l'aide de la relation /10/ :

$$v^r = \frac{1}{3}\,\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\,V^R$$

Pour l'or, où le coefficient de Poisson est 0,42, le volume local de relaxation a donc pour valeur :

$$\boxed{v^r = -\ 0{,}41\ v_{at}} \qquad /28/$$

Le signe - indique que la relaxation du réseau autour d'une lacune se fait en direction de cette dernière.

Le déplacement relatif des premiers voisins se calcule simplement. Si on prend pour volume initial du trou lacunaire le volume atomique v_{at}, on trouve comme déplacement : - 16°/$_o$

Cette valeur est très forte.

On pourrait prendre aussi pour volume du trou le volume des sphères tangentes d'un empilement compact. Il semble cependant que le volume moyen par atome v_{at} reflète mieux , dans un métal, l'encombrement électronique global de l'ion.

c) Valeurs calculées et valeur expérimentale

Il existe à notre connaissance peu de déterminations théoriques de la relaxation autour d'une lacune dans l'or.

Une première estimation indiquée au chapitre I a été faite en considérant la structure électronique de la lacune (FRIEDEL [2]). Elle conduit à la valeur suivante du volume local de relaxation:

$$v^r = - 0,07\ v_{at}$$

Un autre calcul représentant les interactions entre ions par un potentiel de Born-Mayer et rendant compte de la cohésion du métal grâce à l'énergie du gaz d'électrons (SCHOTTKY et col. [64]) conduit à :

$$v^r \simeq - 0,02\ v_{at}$$

Ces valeurs, on le constate, sont très éloignées de notre résultat expérimental de $- 0,41\ v_{at}$.

Enfin un calcul, valable seulement pour les métaux de valence Z faible, est indiqué par FLYNN [18]. L'auteur part de l'expression de l'énergie de formation d'une lacune calculée à partir du gaz d'électrons libres dans l'approximation de Born pour un réseau rigide : $\frac{4}{15}\ Z\ E_o$, E_o désignant l'énergie de Fermi du métal. Il introduit ensuite la contribution de la relaxation sous forme d'une modification du volume du gaz d'électrons et il ajoute l'énergie élastique associée aux distorsions du réseau. La valeur du volume de relaxation v^r est celle qui rend minimale l'énergie trouvée. Le minimum représente l'énergie de formation. La comparaison avec l'expérience doit donc porter simultanément sur v^r et U^F. Les valeurs expérimentales sont :

$$v^r = - 0,41\ v_{at} \qquad U^F = 0,93\ eV$$

Le calcul décrit ci-dessus donne pour l'or :

$$- 0{,}30\ v_{at} \quad \text{et} \quad 1{,}16\ \text{eV}$$

Si on se fixe la valeur $v^r = - 0{,}41\ v_{at}$ la valeur calculée de U^F est alors 1,1 eV. Inversement pour trouver $U^F = 0{,}93$ eV, il faudrait prendre $v^r = - 0{,}72\ v_{at}$. L'accord du calcul avec l'expérience est donc meilleur que précédemment mais non pleinement satisfaisant.

Il est difficile de retrouver par un calcul la relaxation du réseau autour d'une lacune dans l'or telle qu'elle est donnée par les déterminations expérimentales. Ces dernières sont concordantes pour indiquer une relaxation forte. C'est probablement dans cette importance de la perturbation associée à la lacune que réside la principale difficulté d'application des modèles au cas de l'or.

CHAPITRE IV

VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LE PLATINE

Nous avons appliqué à un autre métal la technique expérimentale mise au point. Nous avons choisi le platine essentiellement parce que le volume de formation d'une lacune n'y était pas connu et parce que les lacunes n'y sont pas mobiles à température ambiante, ce qui permet d'utiliser la chambre d'expériences sous hautes pressions dans les mêmes conditions que pour l'or.

Compte tenu des enseignements de l'étude de l'or, nous avons cherché à travailler à des températures de trempe très basses. Diverses causes de perturbation peuvent alors être évitées. Cela nécessite toutefois une meilleure précision de mesure et des précautions spéciales.

Le point particulier de ces trempes depuis basse température est que la résistivité trempée a été mesurée à la température de l'hélium liquide (cf. II.5.2.). L'intérêt présenté par ce genre de mesures a d'abord été mis en évidence dans une étude préliminaire des lacunes par trempe sous pression de quelques bars.

IV.1. Etude préliminaire : énergie de formation d'une lacune

Le but des expériences que nous allons décrire est de préciser l'énergie de formation d'une lacune dans le platine, tout en nous situant par rapport aux valeurs publiées [65], [66], [67], [68], [69].

Nous avons fait des trempes, sous pression d'hélium de 2 bars environ, depuis des températures comprises entre 750°C et 1600°C. Les mesures de résistivité trempée pour des températures supérieures à 1000°C sont faites à 77 K. Les vitesses initiales de refroidissement sont de l'ordre de 30.000°/s.

Les spectres de restauration isochrone de la résistivité sont représentés à la figure 15 pour 950°C et 1575°C. Ils sont concordants avec les résultats de JACKSON [69] et POLAK [70]. La restauration se fait en un stade étalé entre 250°C et 550°C, qui présente une structure. Ce stade se déplace légèrement vers les basses températures lorsque la concentration de défauts lacunaires augmente, ce qui est vraisemblablement lié au rôle important que jouent les bilacunes pendant le recuit [70].

Les excès de résistivité retenus par trempe sont présentés sur la figure 16 en fonction de l'inverse de la température de trempe. Les points expérimentaux entre 750°C et 1000°C sont bien alignés. Mais pour des températures supérieures à 1000°C, les points obtenus s'écartent progressivement par défaut de la droite précédente. L'énergie de formation que l'on déduit de ces résultats dépend donc de la gamme de températures de trempe. Il est clair, comme l'a discuté JACKSON [69], qu'il s'agit d'une énergie apparente, sauf aux basses températures où nous considérons que l'on obtient l'énergie de formation des monolacunes.

L'énergie que nous déduisons des trempes faites entre 750°C et 1000°C est :

$$\boxed{U^F = (1,47 \pm 0,03)\ \text{eV}} \qquad /29/$$

Ce résultat est en bon accord avec la seule valeur de l'énergie de formation obtenue dans des conditions similaires, entre 700°C et 950°C, [69], soit :

$$U^F = (1,51 \pm 0,04)\text{eV}$$

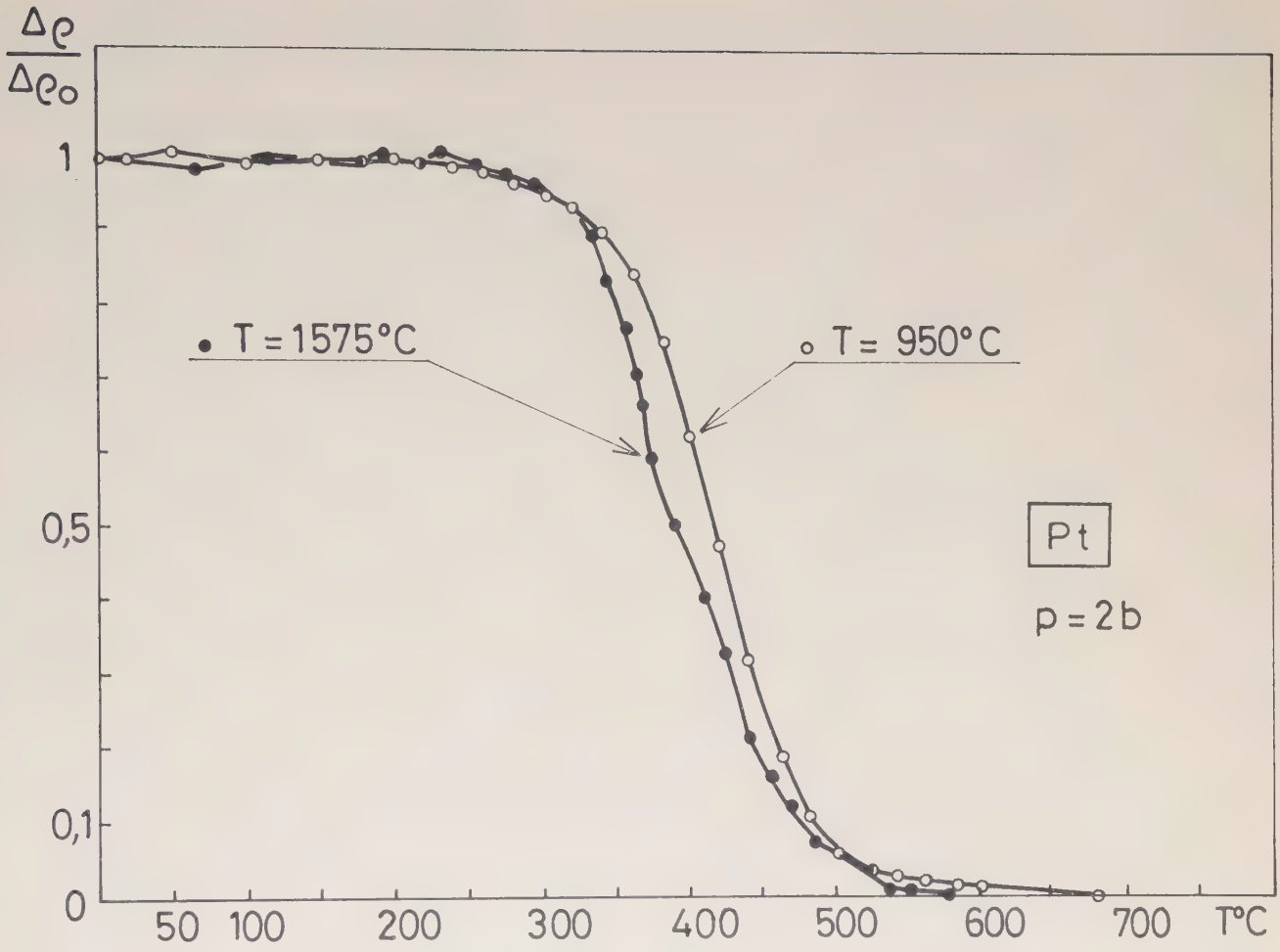


Fig. 15 - Restauration isochrone de la résistivité trempée dans le platine. Influence de la température de trempe.

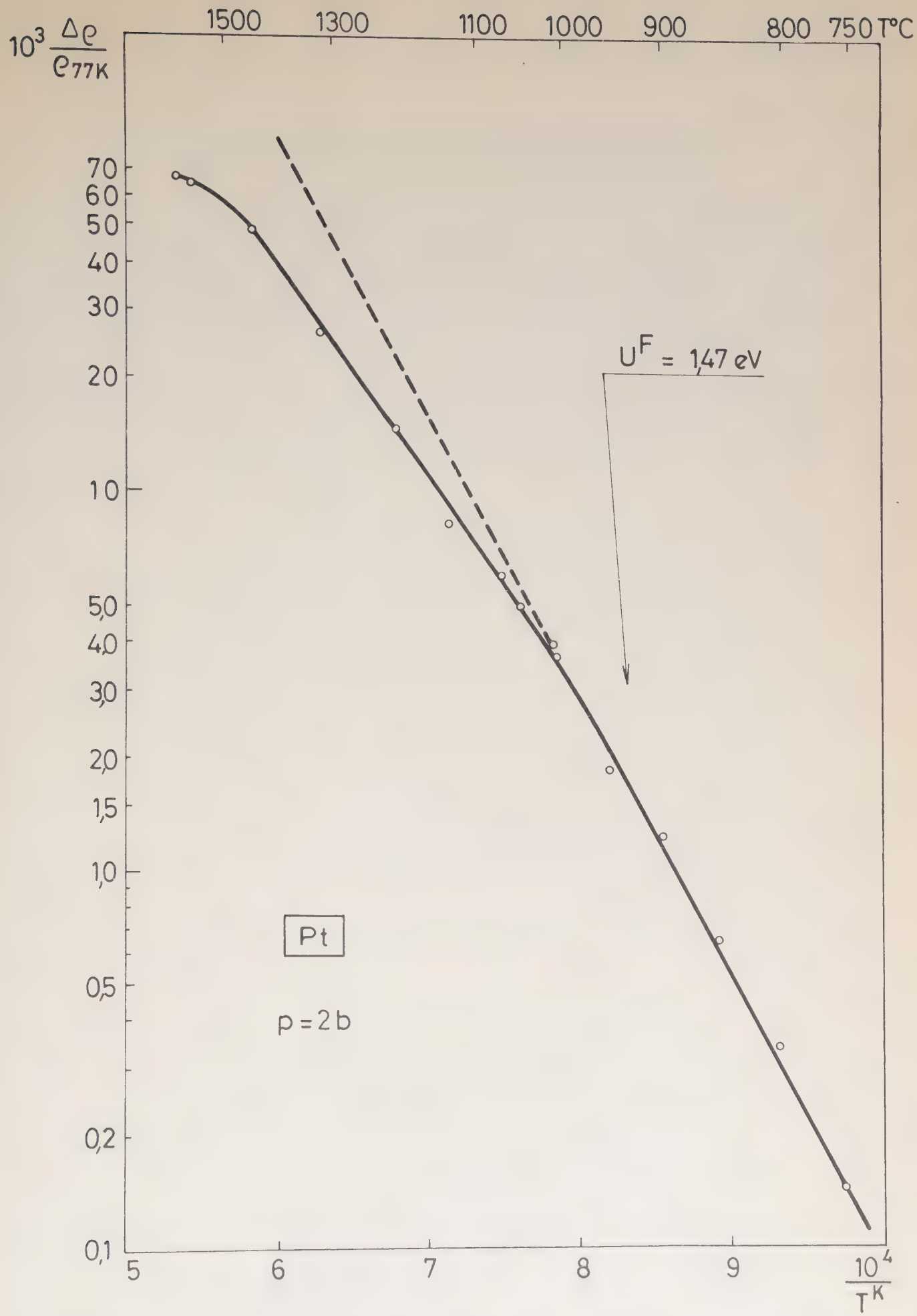


Fig. 16 - Excès de résistivité en fonction de la température de trempe dans le platine (ρ_{77K} = 1,79.10^{-6}Ω-cm).

IV.2. Volume de formation d'une lacune dans le platine

Nous avons choisi comme température de trempe 800 °C. La concentration de lacunes d'équilibre correspondante est de 4.10^{-7} environ, ce qui rend négligeables les interactions entre lacunes. De plus, pour cette température très basse, on s'attend à ce que la résistivité trempée soit insensible au temps de chauffage précédant la trempe. Enfin, autre avantage, la valeur choisie, 800 °C, est très proche de la température maximale atteinte lors des mesures résistance-température sous hautes pressions utilisées dans la détermination de la température de trempe. Cette dernière peut donc être obtenue avec précision.

La figure 17 indique les variations du logarithme de la résistivité trempée en fonction de la pression, depuis 0,5 kilobar jusqu'à 9 kilobars. Pour les faibles pressions (0,5 Kb et 1,5 Kb) nous avons augmenté la vitesse de trempe en opérant avec la chambre d'expériences plongée dans l'azote liquide. Cette vitesse est alors sensiblement constante dans toute la gamme de pressions et elle est voisine de 80 000°/s. Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite dont la pente correspond à :

$$\boxed{V^F_{800°C} = (0,67 \pm 0,03)\, v_{at,800°C}} \qquad /30/$$

Le volume de relaxation macroscopique correspondant est :

$$V^R = -\,0,33\, v_{at}$$

Le coefficient de Poisson étant égal à 0,39, la formule /10/ conduit au volume local de relaxation :

$$v^r = -\,0,25\, v_{at}$$

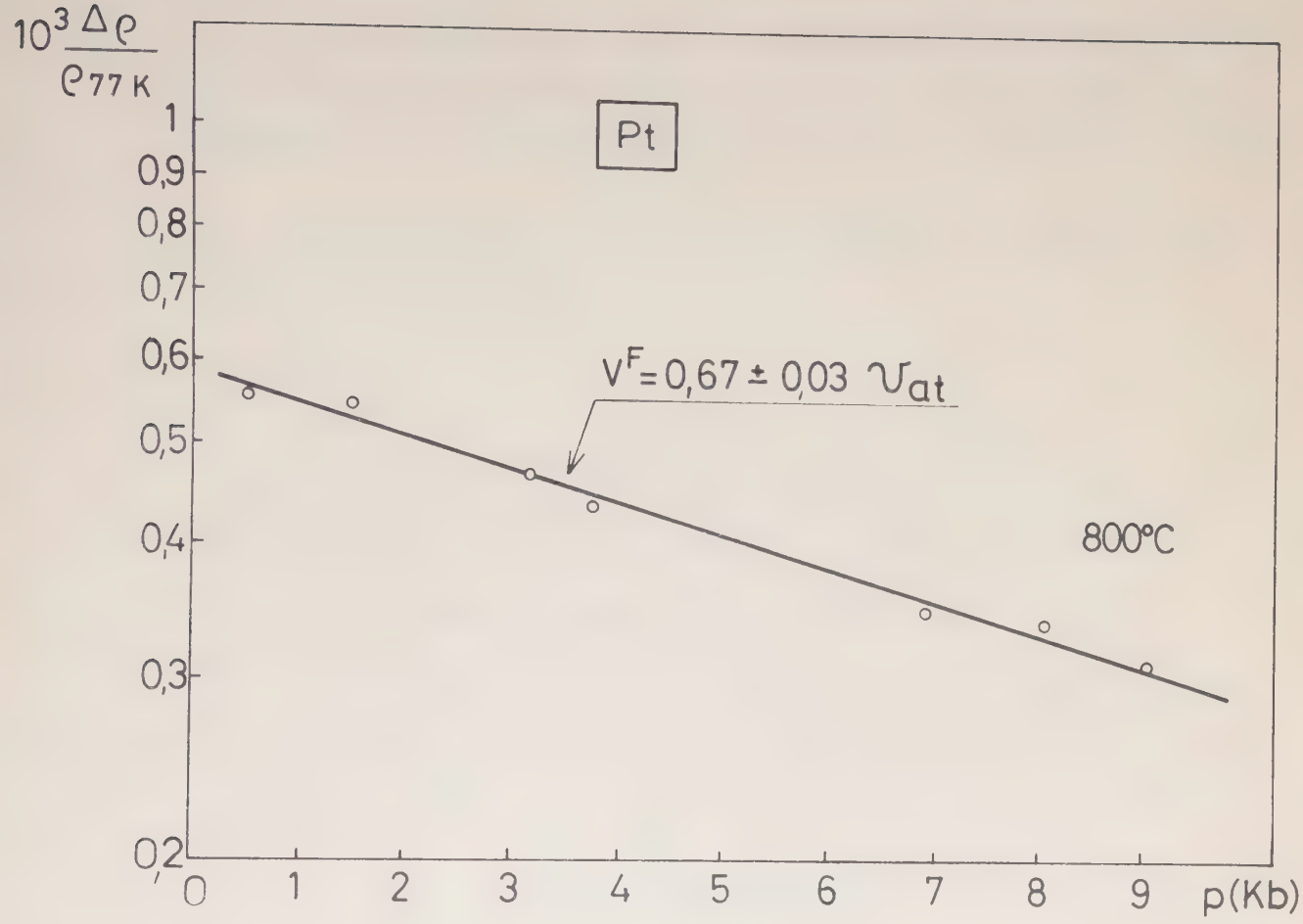


Fig. 17 - Influence de la pression sur la résistivité trempée depuis basse température dans le platine.
(ρ_{77K} = 1,79.10^{-6} Ω-cm).

Le déplacement des premiers voisins qui s'en déduit est, en relatif, de - 9°/₀ environ. Il est approximativement deux fois plus faible que dans l'or.

IV.3. Discussion

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'estimation théorique de la relaxation du réseau autour d'une lacune dans le platine. Ceci est probablement dû à la complexité de la structure électronique de ce métal.

On peut calculer un ordre de grandeur du volume de formation V^F en utilisant la relation :

$$V^F \simeq 0,8\ V^A$$

et en calculant V^A d'après diverses relations semi-empiriques puisque le volume d'autodiffusion n'est pas connu expérimentalement.

. Relation de Rice-Nachtrieb [24]

Si H_f et V_f désignent les changements respectifs d'enthalpie et de volume par atome à la fusion, H^A l'enthalpie d'autodiffusion, T_f la température de fusion, le volume V^A est donné par :

$$V^A = H^A \frac{V_f}{H_f} = H^A \frac{1}{T_f} \frac{dT_f}{dp}$$

Dans le cas du platine, les valeurs numériques sont :

$$H^A = 2,89\ \text{eV}$$

$$\frac{1}{T_f} \frac{dT_f}{dp} = 0,343\ v_{at}/\text{eV} \qquad [71]$$

Nous en déduisons : $V^A \simeq 0,99\ v_{at}$

. Relation de Slater [25 bis]

Elle s'écrit, en désignant par Γ la constante de Grüneisen et par β la compressibilité du métal :

$$V^A = \frac{2}{9}\left(2\Gamma - \frac{1}{3}\right)^2 \beta G^A$$

En prenant comme entropie d'autodiffusion 2,5 k [72] pour calculer G^A, enthalpie libre d'autodiffusion, on trouve à 800°C,

$$V^A \simeq 0{,}85\ v_{at}$$

D'après ces estimations, le volume de formation serait donc de l'ordre de 0,7 à 0,8 v_{at} ce qui correspond à notre résultat.

Nous allons maintenant nous tourner à nouveau vers les résultats expérimentaux. Notre mesure est, semble-t-il, la première détermination directe du volume de formation d'une lacune dans le platine. Presque simultanément, d'autres déterminations ont été effectuées et il est intéressant de comparer les divers résultats.

IV.3.1. Mesures de paramètre cristallin après trempe

HERTZ et col. [à paraître] ont mesuré la variation de paramètre cristallin induite par trempe. Ils ont aussi mesuré la variation de résistivité électrique associée et en ont déduit la concentration de lacunes à partir de la résistivité spécifique d'une lacune donnée par BERGER et col. [43] :

$$\rho_L = (5{,}75 \pm 0{,}3)\ 10^{-6}\ \Omega.\text{cm-}\%^{-1}$$

En appliquant la relation :

$$\frac{V^R}{v_{at}} = 3\ \frac{1}{c}\ \frac{\Delta a}{a}$$

ils obtiennent :

$$V^R = (-\ 0{,}42 \pm 0{,}06)\ v_{at}$$

ce qui donne :

$$V^F = (0,58 \pm 0,06)\ v_{at}$$

La résistivité spécifique des lacunes a été obtenue en comptant, à l'aide de la microscopie à émission d'ions, les lacunes présentes dans un échantillon trempé depuis 1700°C, et en mesurant l'augmentation de résistivité électrique associée. Notons que la mesure de résistivité est faite juste après la trempe. Par contre, un traitement de polissage est nécessaire avant le comptage. BERGER indique que pour les expériences ayant servi à déterminer la valeur 5,75, le polissage est fait à température ambiante pour minimiser, pendant l'opération, les pertes de lacunes.

La valeur de V^F indiquée est donc assez précise. Elle est un peu plus faible que celle que nous avons obtenue, mais il n'est pas exclu que la concentration de lacunes soit, malgré les précautions prises, connue par défaut d'une quantité de l'ordre de quelques °/₀, ce qui entraînerait alors une diminution du même ordre de grandeur de la valeur absolue de V^R. V^F se trouverait donc augmenté d'autant, ce qui suffirait pour rendre l'écart négligeable.

IV.3.2. Trempe sous haute pression

EMRICK [73] a effectué des trempes en atmosphère d'argon depuis des températures comprises entre 1010°C et 1200°C pour différents échantillons. Il obtient une valeur du volume de formation pour chaque échantillon. Nous reproduisons dans le tableau ses résultats d'après la référence [73]. Il faut remarquer que l'auteur utilise, pour déterminer la température de trempe, non pas la loi résistance-pression à la température considérée, mais celle que donne BRIDGMAN à 100°C.

Pour notre part, nous disposons de la loi indiquée à la figure 6b (II.3.1). Nous avons calculé la correction à appliquer aux résultats d'EMRICK en tenant compte de cette loi. La correction se traduit par une erreur systématique par excès sur la température de trempe. Cette erreur est de l'ordre de 7° pour 1000°C et de 9° pour 1200°C, pour une pression de

Référence		$\frac{V_T^F}{v_{at,20°C}}$	T°C	Correction R(T,P)	Correction $v_{at,T}$	$\frac{V_T^F)corrigé}{v_{at,T}}$	Défauts complexes	Variation intrinsèque	$\frac{V^F_{800°C}}{v_{at,800°C}}$
Cette étude		-	800°C	-	-	0,67 ± 0,03			0,67 ± 0,03
		-	1060°C	-	-	0,95 ± 0,15			
		-	1200°C	-	-	1,25 ± 0,15			
EMRICK [73]	Echantillon								
	1	0,67 ± 0,11	1200°C	+ 0,16	- 0,03	0,80 ± 0,13			
	2	0,83 ± 0,13	1200°C	+ 0,16	- 0,04	0,95 ± 0,15			
	3	0,79 ± 0,08	1065°C	+ 0,13	- 0,03	0,89 ± 0,09			
	4	0,76 ± 0,10	1070°C	+ 0,13	- 0,03	0,86 ± 0,11			
	5	0,69 ± 0,11	1063°C	+ 0,13	- 0,03	0,79 ± 0,12			
	6	0,74 ± 0,11	1061°C	+ 0,13	- 0,03	0,84 ± 0,12			
	7	0,65 ± 0,04	1010°C	+ 0,12	- 0,02	0,75 ± 0,05			
	Valeur proposée	0,70 ± 0,08	$\overline{T}$ = 1100°C			0,81 ± 0,09	~ - 0,05	~ - 0,04	~0,72 ± 0,09

-TABLEAU VII -

VOLUME DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LE PLATINE OBTENU AU MOYEN DE TREMPES SOUS HAUTES PRESSIONS

6 Kb. Ces valeurs sont connues à 1 ou 2 degrés près par suite de l'incertitude résultant de l'extrapolation de la loi de résistance en fonction de la température.

Les résultats indiqués dans le tableau sont d'abord exprimés en fractions du volume atomique à 20°C. Nous les donnons finalement en fractions du volume atomique à la température de trempe.

Notons que dans la gamme 1010°C - 1200°C il n'y a pas de variation du volume de formation corrélée à celle de la température. Nous pouvons donc prendre une valeur moyenne pondérée :

$$(0,81 \pm 0,09)\ v_{at}$$

en la considérant comme caractéristique de la température moyenne 1100°C. Pour comparer ce résultat au nôtre, il faut ramener cette valeur à la température 800°C.

La variation intrinséque de V^F entre 1100°C et 800°C est de l'ordre de $- 0,04\ v_{at}$, en prenant $\frac{\alpha_L}{\alpha} = 5$. D'autre part, l'influence de la formation de complexes lacunaires est difficile à estimer, parce qu'on connaît mal les impuretés présentes et leur énergie de liaison avec les lacunes. Une valeur plausible est $- 0,05\ v_{at}$. Finalement, on aurait à 800°C :

$$V^F \simeq (0,72 \pm 0,09)\ v_{at}$$

Cette valeur, avec sa marge d'incertitude, se compare de façon satisfaisante à celle que nous avons trouvée.

Une autre comparaison est très instructive. Nous avons nous aussi effectué des trempes depuis des températures supérieures à 800°C : 1060°C et 1200°C sous diverses pressions d'hélium atteignant 8 Kb. On trouve

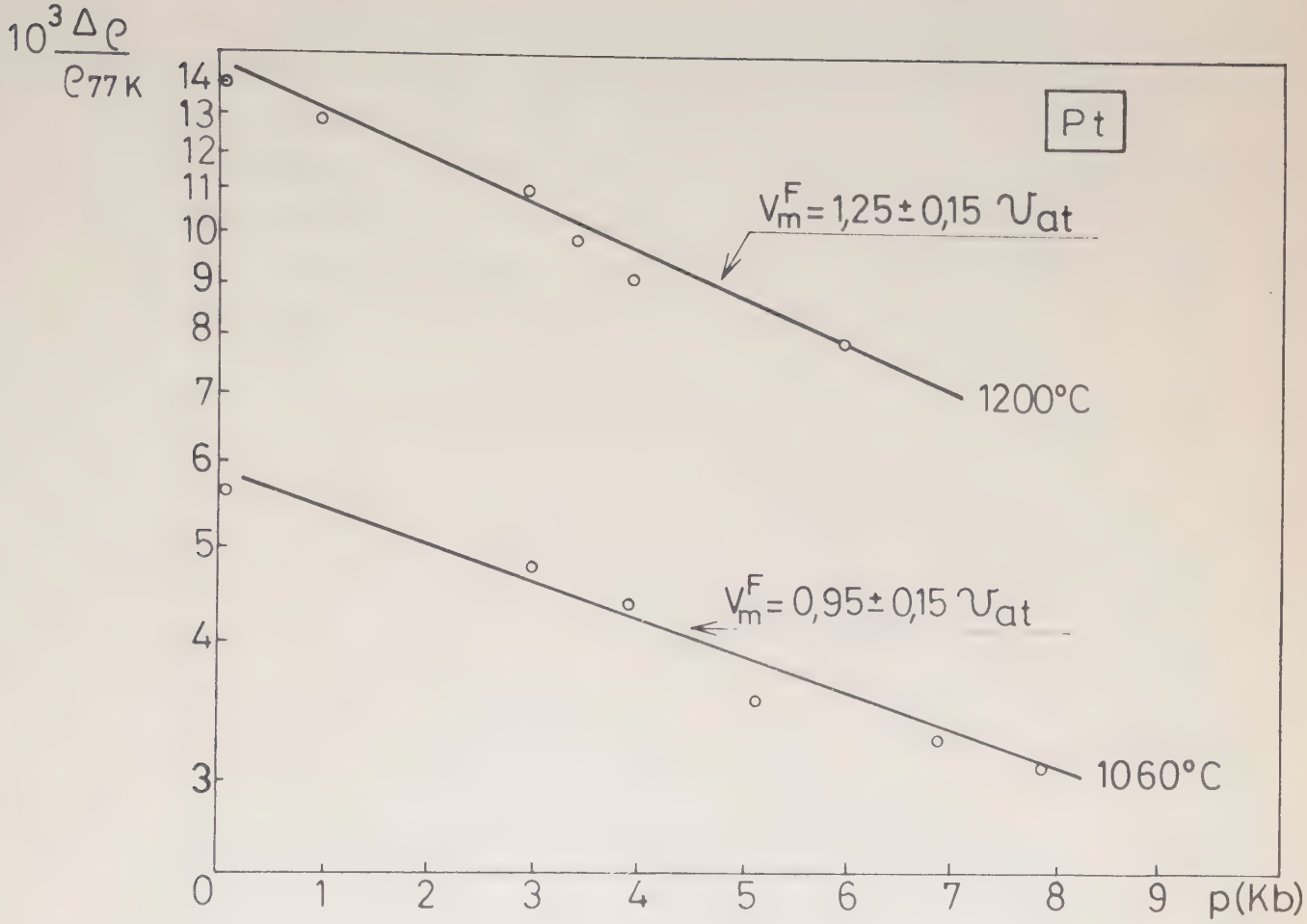


Fig. 18 - Influence de la température sur le volume de formation apparent déterminé dans le platine par trempe sous hélium.

(figure 18) :

- pour 1060°C $(0,95 \pm 0,15)\ v_{at}$
- pour 1200°C $(1,25 \pm 0,15)\ v_{at}$

Il est certain que dans ce domaine de températures, la détermination de la température de trempe peut être entachée d'une erreur systématique par excès ou par défaut, liée à l'incertitude de l'extrapolation déjà mentionnée. Cette erreur peut être de plus ou moins quelques degrés. Il lui correspond une indétermination sur V^F de l'ordre de $\pm 0,05\ v_{at}$ que nous avons fait figurer dans les résultats donnés. L'écart est donc important avec la valeur trouvée par EMRICK :

$$(0,81 \pm 0,09) v_{at}$$

bien que cette fois on compare des déterminations faites dans la même gamme de températures. En particulier à 1200°C le résultat est passé d'une valeur inférieure à un volume atomique à une valeur supérieure. Il est difficile d'admettre que cela corresponde réellement à un changement de signe du volume de relaxation d'une lacune. Tout se passe comme si, à une pression donnée de plusieurs kilobars, la résistivité trempée depuis haute température était plus faible, dans nos expériences, que celle qui correspondrait aux monolacunes seules, alors qu'il n'y aurait pas de différence à pression atmosphérique. Cette situation fait penser aux observations effectuées dans l'or où nous avons signalé (cf. III.1) un effet analogue, que nous pensons être dû à la présence d'hélium. Cet effet, dans le platine, n'apparaitrait pas pour les trempes effectuées par EMRICK parce que le gaz utilisé n'est pas l'hélium mais l'argon.

Nous ne sommes pas allés plus loin dans l'analyse de ces effets dans le platine. Par contre, nous avons cherché à approfondir la question dans le cas de l'or : cette étude fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'HELIUM DANS L'OR TREMPÉ SOUS PRESSION

Les diverses expériences réalisées pour déterminer le volume de formation d'une lacune dans l'or et le platine ont fait apparaître le rôle particulier joué, dans certaines conditions, par l'hélium en tant qu'atmosphère de trempe. Dans l'optique de la mesure des volumes de formation, il nous suffisait de trouver un moyen pour s'affranchir de cette influence du gaz. Nous n'avons donc fait qu'effleurer ce problème, pourtant très important, des gaz rares dans les métaux. Nous allons maintenant l'examiner plus en détail.

Nous commencerons ce chapitre en rappelant les bases de l'étude des gaz rares dans les métaux. Nous verrons que, malgré les expériences déjà réalisées sur l'hélium et d'autres gaz rares dans plusieurs métaux, beaucoup reste à faire. La trempe sous pression n'a pas encore été utilisée pour ce genre de problème. Nous allons montrer que nous disposons bien là d'une technique efficace pour introduire de l'hélium dans nos échantillons. Nous exploiterons ensuite les effets observés pour en tirer des renseignements sur le comportement de l'hélium dans l'or. Nous terminerons en indiquant des voies d'étude possibles sur lesquelles débouche notre travail.

V.1. Généralités sur les gaz rares dans les métaux

Les caractéristiques fondamentales des gaz rares en solution dans les métaux sont mal connues, à cause des difficultés expérimentales liées à leur faible solubilité. Cependant, leur étude a connu récemment une vigueur nouvelle sous l'impulsion des problèmes liés au gonflement des

métaux sous un flux de neutrons rapides. En effet, les réactions nucléaires ont souvent comme sous-produits des gaz rares et ceux-ci peuvent, dans certaines conditions, donner lieu à la nucléation de cavités ou de bulles qui provoquent des augmentations de volume notables.

L'étude des gaz rares dans les métaux a pour but de déterminer les caractéristiques de la mise en solution et de la migration du gaz, également de préciser les conditions de nucléation et de croissance de bulles, enfin d'étudier la réorganisation de ces bulles. Nous présenterons d'abord brièvement les bases de l'étude de ces divers aspects. Puis nous verrons quelles sont les méthodes expérimentales disponibles.

V.1.1. Solutions solides gaz-métal

Nous supposons ici que le gaz forme une solution solide avec le métal. La solubilité du gaz fait intervenir l'enthalpie libre de dissolution G^S. Sa variation avec la température et avec la pression est obtenue en supposant que la solution suit la loi de Henry et en écrivant que le potentiel chimique du gaz est le même dans le métal et dans la phase gazeuse. Si l est nombre d'atomes de la molécule de gaz, on trouve que cette solubilité est donnée par* :

$$C^S = Kp^{1/l} \exp(-\frac{G^S}{kT}) \qquad /31/$$

où K est une constante de proportionnalité.

On peut expliciter G^S sous la forme habituelle :

$$G^S = U^S + pv^S - TS^S$$

---

* En toute rigueur il faudrait considérer non pas $p^{1/l}$ mais $f^{1/l}$ où f serait la fugacité du gaz. Cette quantité est d'autant plus différente de p que le gaz est d'autant moins parfait, ce qui peut être le cas aux très hautes pressions. f se calcule d'ailleurs simplement en fonction de p connaissant l'équation d'état du gaz. On montre que :

$$\text{Log}\,\frac{f}{p} = \int_0^p (\frac{V}{RT} - \frac{1}{p})\, dp$$

L'énergie U^S a été déterminée uniquement par des calculs. Le résultat dépend de l'état (insertion ou substitution) du gaz dans le réseau. RIMMER et COTTRELL [74] ont estimé l'énergie de solution des divers gaz rares dans le cuivre pour chaque configuration possible. Ils trouvent que Ar, Kr, Xe auraient pour position stable dans tous les cas, un site substitutionnel avec une énergie très forte de l'ordre de l'ordre de plusieurs électrons-volts. He et Ne, par contre, seraient en insertion dans le réseau.

Cette situation ne tient pas compte de la présence de lacunes. Dans ce cas, ces atomes (He, Ne) sont probablement en substitution parce que l'énergie de dissolution en un site lacunaire est sans doute inférieure à celle correspondant à un site interstitiel. Par exemple, WILSON et JOHNSON [75] trouvent, dans différents métaux, une énergie de 1 eV pour l'hélium en substitution, et de 4 ou 5 eV pour l'hélium en insertion.

Il convient également de noter que les observations expérimentales de RUSSEL et HASTINGS dans le cuivre [76], de COST et JOHNSON dans l'aluminium [77], de JOHNSON et COST dans le nobium [78] vont dans le même sens. Même si initialement le gaz est introduit en position interstitielle [76], un chauffage adéquat le fait passer en substitution. Un point important est qu'un atome d'hélium pourrait être associé à une ou plusieurs lacunes [77].

Quoi qu'il en soit, dans tous les cas U^S est positif. Donc à pression constante la solubilité croît avec la température. Pour les atomes lourds, U^S est très élevé et, <u>même au point de fusion</u>, sous pression normale, leur solubilité ne dépasserait pas 10^{-40} fraction atomique. Seul l'hélium serait susceptible d'y exister en concentration notable : environ 10^{-4} [79].

La situation est plus favorable à haute pression. En effet, pour des gaz mono-atomiques, la solubilité augmente avec la pression comme

$$p \exp\left(-\frac{pv^S}{kT}\right)$$

Par exemple, pour 10 kilobars, avec $v^S \simeq v_{at}$ et à 1000 K, la solubilité est environ 3000 fois plus forte qu'à la pression atmosphérique.

Tout ce qui précède concerne les concentrations atteintes à l'équilibre. Un autre aspect important à souligner est la manière dont cet équilibre est atteint. La dissolution peut être décomposée en trois étapes : adsorption des atomes en surface, passage des atomes dans le réseau et enfin diffusion à l'intérieur du réseau. En général, les réactions de surface jouent un rôle important et ne sont pas toujours très bien connues.

La mobilité des gaz rares a été estimée à partir de modèles atomiques dans le cas de l'hélium. Le calcul a été fait dans le cuivre par WILSON et BISSON [80] et dans divers métaux par BAUER et WILSON [81]. Nous reproduisons au tableau VIII les résultats donnés à la référence [81]. L'hélium en substitution est beaucoup moins mobile que l'hélium interstitiel. Mais les valeurs indiquées sont établies dans le cas où l'hélium n'est pas lié à une lacune. Si on considère qu'un atome de gaz est associé à une ou plusieurs lacunes, le résultat peut être assez différent. Une expérience de RUSSEL et HASTINGS dans le cuivre [76] a conduit les auteurs à donner comme valeur de l'énergie de migration du complexe hélium-lacune $(0,96 \pm 0,1)$eV. D'autres expériences ont eu pour but d'étudier au spectromètre de masse les conditions (température, vitesse) dans lesquelles le gaz ressort de l'échantillon. Bien que ces expériences aient été faites dans de nombreux métaux Al [82], Mg [83], Pd, Cu et Ni [81], [84], W [85], elles ne permettent pas facilement de chiffrer la mobilité du gaz dans le réseau. En effet, les caractéristiques d'élimination dépendent fortement de la concentration en gaz, et les résultats sont affectés par les interactions du gaz avec d'autres défauts ou par son agglomération.

V.1.2. Précipitation en bulles à partir de solutions sursaturées

Cherchons la condition d'équilibre d'une bulle supposée sphérique dans un métal dont l'énergie superficielle est γ. Soit r le rayon de la bulle, P la pression du gaz dans la bulle. Le minimum d'enthalpie libre

Métal \ U^M (eV)	Hélium interstitiel	Hélium en substitution	
		Calcul 1*	Calcul 2**
Cu	0,45	2,15	1,97
Cu	0,57	-	1,88
Pd	1,74	-	3,16
Ag	0,86	-	1,53
Fe	0,17	3,98	3,75
V	0,13	3,20	2,96
W	0,24	4,75	4,42
Ta	~ 0	3,44	3,30
Mo	0,23	4,19	3,87

* D'après le cheminement de diffusion

** Par comparaison des énergies en position lacunaire et interstitielle

TABLEAU VIII : VALEURS CALCULEES DE L'ENERGIE DE MIGRATION DE L'HELIUM DANS DIVERS METAUX [81]

est obtenu [86] pour :

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

En fait, si la pression extérieure p a une valeur notable, elle intervient dans la condition d'équilibre et celle-ci s'écrit alors :

$$\boxed{P - p = \frac{2\gamma}{r}} \qquad /32/$$

La différence P - p peut être importante. Par exemple, il est courant d'observer des bulles de rayon 50 Å, ce qui pour un métal où $\gamma = 1000$ ergs/cm^2 correspond à P - p égal à 4 kilobars.

A propos de la germination des bulles, il faut signaler qu'elle nécessite non seulement des atomes de gaz mais aussi des lacunes. Cela rejoint une observation expérimentale importante : quelle que soit la manière dont le gaz est introduit dans le réseau, aux faibles sursaturations tout au moins, les bulles observées sont situées principalement sur les dislocations ou les joints de grains [87], [88], [89]. Près de ces défauts, la concentration en gaz est plus élevée qu'ailleurs par suite d'une énergie d'interaction forte ou bien d'une diffusion préférentielle. De plus, le flux de lacunes y est important.

Les lacunes interviennent également dans la croissance des bulles. En effet, une fois formée, une bulle peut croître par absorption d'atomes de gaz qui créent une surpression, source de déséquilibre. Le rétablissement de l'équilibre pourrait être envisagé par déformation plastique. La surpression nécessaire est de l'ordre de $\frac{\mu b}{r}$ où μ est le module de cisaillement du métal, b le vecteur de BURGERS des dislocations [90]. L'ordre de grandeur est de 30 kilobars pour une bulle de rayon 50 Å. On peut à la rigueur envisager cette possibilité si les atomes de gaz sont beaucoup plus mobiles que les lacunes. Mais en général, l'équilibre est rétabli par l'arrivée des lacunes. On peut exprimer simplement le nombre de lacunes L nécessaires pour cela en fonction du nombre d'atomes de gaz présents G

et du rayon de la bulle supposée assez grande pour que la loi des gaz parfaits y soit vérifiée :

$$\frac{L}{G} = \frac{kT}{2\gamma v_{at}} \cdot r \qquad /33/$$

Si r est petit, il convient de remplacer la loi des gaz parfaits par une loi mieux adaptée, la loi de Van der Waals par exemple.

Nous noterons pour terminer que lorsque la température augmente, les bulles se redistribuent dans le sens d'une diminution de leur nombre et de l'augmentation de leur taille, soit par dissolution des petites au profit des plus grosses, soit par migration et rencontre, qui se fait dans ce cas avec conservation de la surface.

V.1.3. Méthodes usuelles pour introduire un gaz rare dans un métal

Etant données les faibles solubilités de ces gaz, on ne peut les introduire en quantités notables que s'ils sont en sursaturation. Trois méthodes ont été utilisées :

La première est l'irradiation par des neutrons rapides, qui permet d'étudier directement le phénomène de gonflement en précisant l'influence de facteurs tels que le flux instantané de neutrons, la température d'irradiation, la durée d'irradiation, etc ... Mais la pluralité des produits de fission ainsi que la manipulation de produits très actifs rend parfois préférable, pour étudier le mécanisme des phénomènes, l'utilisation d'autres méthodes.

On peut procéder aussi par décharge électrique [91]. Une différence de potentiel est appliquée, dans une atmosphère du gaz rare à introduire, entre une anode et deux cathodes reliées à la terre, directement pour l'une, et par l'intermédiaire d'une résistance bien choisie pour l'autre. La décharge entraîne la formation, aux dépens de la cathode reliée directement à la terre, d'un dépôt métallique sur l'autre cathode. Ce dépôt emprisonne

des atomes de gaz. L'épaisseur du dépôt obtenu est uniforme. La quantité de gaz fixée est comprise entre 10^{-6} et quelques 10^{-2}. La difficulté est que l'on créé aussi beaucoup de dislocations.

On peut enfin introduire un gaz rare dans un métal en bombardant ce dernier avec des ions gazeux auxquels on a fourni une énergie suffisante grâce à un accélérateur de particules ; il est commode d'utiliser un cyclotron. L'ordre de grandeur des concentrations obtenues est le même que pour la méthode précédente. C'est sans doute là la technique la plus couramment utilisée.

Nous allons voir maintenant que l'on peut aussi introduire de l'hélium dans un métal en pratiquant une trempe sous haute pression de ce gaz.

V.2. Mise en évidence de la présence d'hélium dans l'or trempé sous pression

V.2.1. Influence du gaz sur la résistivité trempée

a) Anomalies observées avec l'hélium

A basse température (700°C) (figure 8) ou basse pression (figure 19) la résistivité trempée ne dépend pas du temps de chauffage à la température de trempe. Par contre, si la température et la pression sont assez élevées, par exemple 850°C et quelques kilobars, la population de défauts retenue par la trempe dépend beaucoup de ce temps de chauffage.

Un chauffage de plusieurs minutes à la température de trempe introduit alors par rapport à un chauffage de quelques secondes des défauts supplémentaires qui modifient la restauration située au-delà du stade des lacunes isolées dans le spectre isochrone classique (cf. III.1.2.).

Si ces défauts étaient seulement ajoutés aux lacunes sans interactions avec elles, on devrait observer une augmentation de la résistivité trempée quand on passe d'un temps de chauffage court à un temps

de chauffage long. En fait, pour 850°C et 5 Kb, et dans la gamme 3 secondes - 4 minutes, on observe un effet absolument opposé puisque la résistivité diminue d'une quantité considérable : environ 25°/$_0$ de la résistivité totale retenue par trempe. Ceci fait donc penser à une interaction entre les lacunes et les défauts supplémentaires introduits.

Il reste à préciser la nature de ces défauts et on pense tout naturellement à un effet du gaz qui environne l'échantillon pendant le chauffage : l'hélium.

Il est intéressant à ce sujet de comparer les résistivités trempées sous pression d'hélium à celles que l'on obtient pour d'autres gaz.

b) Comparaison des résistivités trempées sous pressions d'hélium, d'argon, et de néon

L'idée est de déterminer si la diminution de résistivité trempée due aux longs temps de chauffage dans l'hélium est particulière à ce gaz ou si elle se produit aussi avec d'autres gaz inertes.

Pour le savoir nous avons comparé les résultats de trempes faites depuis la même température 850°C, après le même temps de chauffage (3 minutes) sous la même pression dans l'hélium, l'argon et le néon. La comparaison n'est utile que si on maîtrise, lors du changement de gaz, la modification de la vitesse de trempe. Pour cela nous avons fait varier la pression et on trouvera à la figure 19 le résultat de telles trempes dans la gamme 0,4 kilobars à 9,5 kilobars. On porte aussi sur cette figure, à titre de référence, les points obtenus après chauffage court dans l'hélium.

On constate d'abord que tous les points expérimentaux résultant de chauffages longs indiquent une diminution de résistivité par rapport aux chauffages courts, quelle que soit l'atmosphère de chauffage.

Les points obtenus dans l'hélium s'alignent bien sur une droite de même ordonnée à l'origine que la droite des temps courts. Par contre, les points obtenus dans l'argon s'alignent à peu près correctement de 6 Kb à

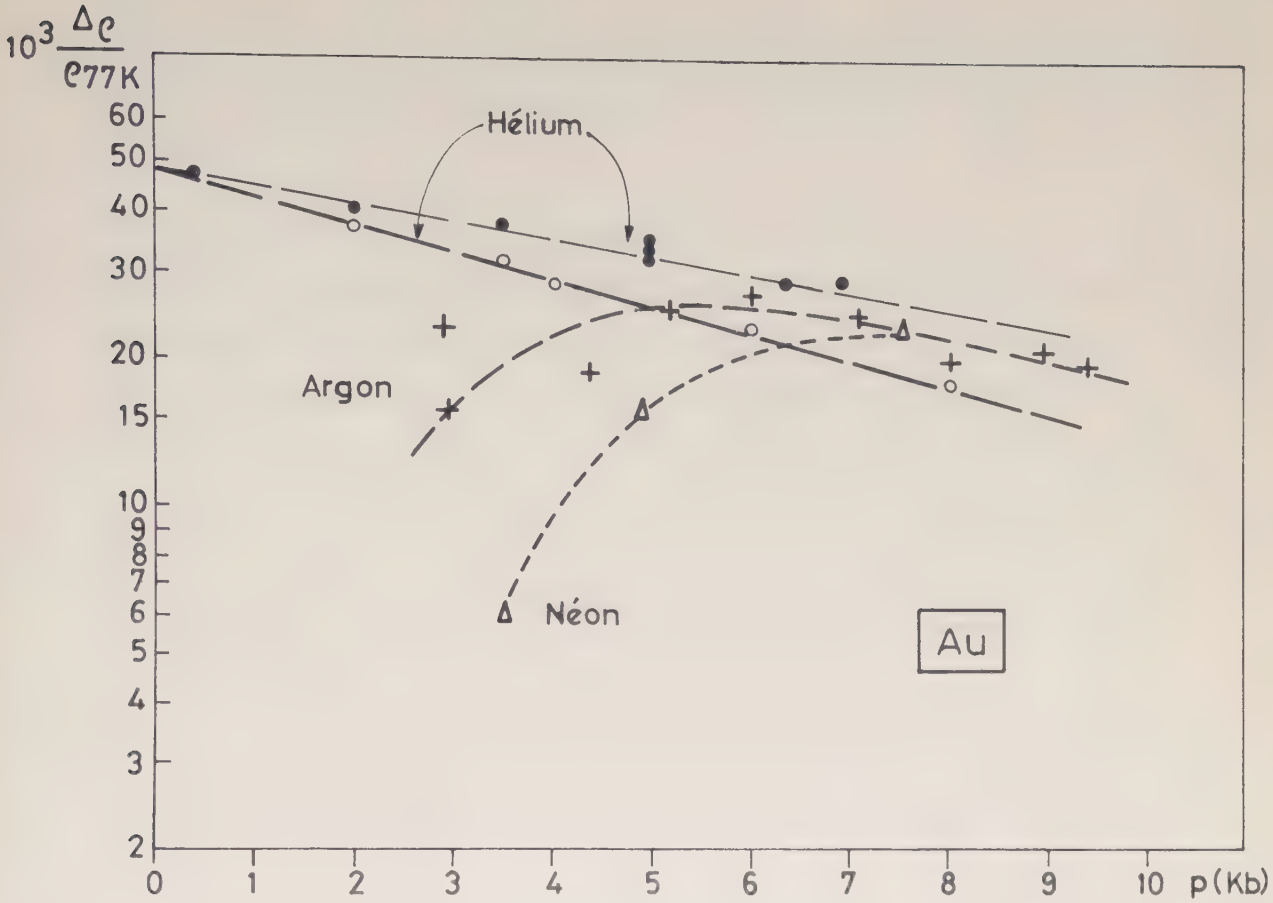


Fig. 19 - Comparaison des résistivités trempées dans l'or sous pressions d'hélium, d'argon et de néon.

Les cercles noirs correspondent à des temps de chauffage courts. Tous les autres points ont été obtenus pour des chauffages de plusieurs minutes à la température de trempe.

9,5 Kb mais pour des pressions inférieures à 5 Kb on observe une diminution importante de leur ordonnée s'accentuant avec la diminution de pression. On peut attribuer ce phénomène à la diminution de vitesse de trempe aux faibles pressions. Pour les trempes en atmosphère de néon, l'effet est encore plus net.

Finalement, une comparaison des résistivités trempées ne peut être faite qu'à une pression supérieure ou égale à 7 Kb. Pour une telle pression, on constate le phénomène important suivant : lorsque l'on passe de l'hélium à l'argon ou au néon la vitesse de refroidissement diminue de 90.000°/sec à 70.000°/sec au moins. Pour cette température cela devrait entraîner une diminution de résistivité trempée peu sensible [92]. Au lieu de cela, on observe une augmentation de cette résistivité qui compense un peu plus de la moitié de la différence de résultat entre chauffages courts et chauffages longs.

L'anomalie de résistivité trempée n'est donc pas inexistante dans le cas de l'argon ou du néon. La perturbation est toutefois plus importante dans le cas de l'hélium que dans les autres.

V.2.2. Examen en microscopie électronique : existence de bulles de gaz

Les observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées après un vieillissement de quelques jours à la température ambiante sur des rubans chauffés à diverses températures pendant 3 minutes environ et trempés sous différentes pressions d'hélium.

Pour un échantillon trempé depuis haute température (800°C-850°C) et sous haute pression (plusieurs kilobars), ces observations mettent en évidence deux types de défauts : des tétraèdres de fautes d'empilement, liés à l'agglomération des lacunes de trempe et qui ont été largement étudiés dans l'or trempé sous pression atmosphérique [93], [94], [95], [96], mais aussi des défauts de géométrie sphérique ou polyhédrique qui peuvent être des bulles de gaz ou bien des cavités lacunaires.

Ces derniers défauts ont un diamètre qui varie de 25 Å à 500 Å environ. Leur densité peut atteindre localement $10^{15}/cm^3$ mais leur répartition est inhomogène. Deux remarques sont importantes. D'abord ces défauts se présentent sous forme d'alignements (figure 20) et sont souvent associés à des dislocations (figure 21). De plus, l'aspect du contraste met en évidence la présence de contraintes autour des défauts (figure 20 et figure 22c). Ces observations semblent indiquer que ces défauts sont des bulles de gaz. Pour le confirmer, les échantillons ont été recuits dans le microscope jusqu'à 700°C. Aucune évolution n'a été observée (figure 22). Ceci montre bien qu'il s'agit non pas de cavités mais de bulles.

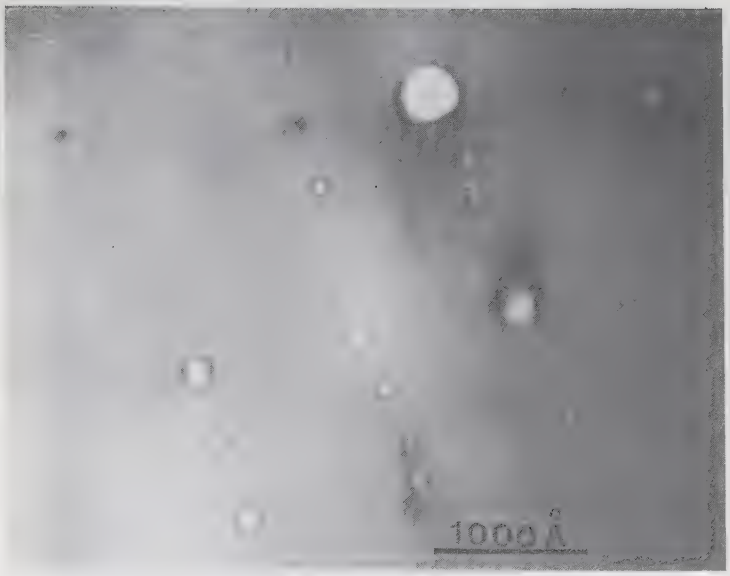
Des recherches effectuées sur des échantillons non trempés ou bien sur des échantillons chauffés à haute température sous haute pression puis refroidis lentement n'ont pas permis de déceler de bulles (ni, bien sûr, de tétraèdres). La formation des bulles est donc bien liée à la trempe. Nous avons aussi montré que l'existence des bulles suppose que la pression et la température de trempe soient simultanément élevées. En effet :

- pour une trempe depuis haute température (850°C) mais sous faible pression (quelques centaines de bars), on n'observe pratiquement pas de bulles.
- pour une trempe sous 5 Kb depuis basse température (700°C), il n'y a que de rares bulles. La présence de ces quelques bulles n'a pas lieu de surprendre si on considère que la température au moment du chauffage peut présenter, dans les rubans, des inhomogénéités de l'ordre de 150°C

La trempe depuis haute température sous haute pression introduit donc du gaz dans les échantillons d'or. La question qui se pose alors est de savoir s'il s'agit bien d'hélium. Avant de répondre nous allons aborder un dernier point : quelle quantité de gaz est enfermée dans les bulles observées ?

Une telle estimation n'est pas possible de façon rigoureuse. Nous allons faire deux approximations. D'abord, nous considérerons une population moyenne supposée raisonnablement équivalente à la population réelle : diamètre 100 Å, densité $10^{13}/cm^3$. De plus, malgré l'existence de contraintes

Fig 20



Or trempé depuis 800-850°C sous 8 Kbars d'hélium.

Noter la présence de contraintes autour des bulles.

Fig 21

Or trempé depuis 800-850°C sous 8 Kbars d'hélium.

De nombreuses bulles sont situées sur les dislocations.

(a)

(b)

(c)

Fig 22 Or trempé depuis 800-850°C sous 3 Kbars d'hélium.

(a) Après un revenu à l'ambiante.

(b,c) Après recuit de 15mn à 500°C.

+ 15mn à 600°C + 10 mn à 700°C

autour des bulles, nous utiliserons la relation d'équilibre donnant la pression interne du gaz P en fonction du rayon r : $P = \frac{2\gamma}{r}$.

En supposant que le gaz est de l'hélium et qu'il obéit à la loi de Van der Waals, nous trouvons une quantité de l'ordre de 2.10^{-6} fraction atomique.

V.2.3. Nature du gaz présent dans les échantillons trempés

a) Exclusion du rôle éventuel de l'hydrogène

La question est de savoir si une impureté commune à l'argon, au néon et à l'hélium peut expliquer la faible perturbation de la résistivité trempée apportée par les deux premiers gaz et l'effet plus important obtenu avec l'hélium.

Les impuretés présentes à la fois dans l'hélium, l'argon et le néon sont l'oxygène (quelques volumes par million) et l'hydrogène (quelques v.p.m). La solubilité de l'oxygène dans l'or est donnée comme négligeable à pression atmosphérique [97]. Celle de l'hydrogène pourrait atteindre 1.10^{-6} à 700-800°C [98]. Mais les pressions partielles de ces impuretés sont, même pour une pression totale de 10 kilobars, de l'ordre de quelques 10^{-2} bars seulement. Leur solubilité dans l'or varie comme la racine carrée de cette pression partielle (cf.V.1.1. relation /31 /). Elle est donc plus de dix fois plus faible qu'à pression atmosphérique. Ceci est insuffisant pour rendre compte de la population de bulles observées, surtout si on considère qu'on n'est pas sûr, après quelques minutes de chauffage, d'avoir atteint la limite que constitue la solubilité annoncée.

b) Dosage d'hélium au spectrographe de masse

La méthode consiste à fondre l'échantillon sous vide et à recueillir la quantité d'hélium dégagée pour la mesurer au spectrographe de masse. Cette méthode est mise en oeuvre, en particulier, au CEN/FONTENAY aux ROSES où ont été effectués les dosages ci-dessous. La limite de détection est de l'ordre de 0,1 a.p.m pour les rubans. Elle est moins bonne pour les fils à cause de leur masse plus faible.

Nous donnons les résultats obtenus avec des rubans trempés depuis diverses températures après un chauffage de l'ordre de 3 minutes sous pression d'hélium de 5 Kb.

Après trempe depuis 700°C, la quantité d'hélium dégagée est inférieure à la limite de détection de la méthode.

Après trempe depuis 850°C, cette quantité correspond à la concentration atomique :

$$(2,2 \pm 0,8)\ 10^{-6}\ \text{fr. atm}$$

Pour une trempe depuis 920°C, la valeur trouvée est :

$$(7,5 \pm 1,5)\ 10^{-6}\ \text{fr. atm}$$

Ces observations établissent que, dans nos échantillons d'or, la trempe depuis haute température sous haute pression d'hélium après un chauffage suffisamment long, permet de retenir des quantités d'hélium de l'ordre de plusieurs atomes par million.

V.3. Comportement de l'hélium dans l'or trempé sous pression

V.3.1. Interprétation des résultats obtenus

Nous abordons l'interprétation des effets observés en résistivité électrique sur des fils et en microscopie électronique sur des rubans, effets qui apparaissent pour les mêmes conditions de trempe : celles provoquant l'introduction de gaz dans le métal.

Pour essayer de mieux comprendre l'influence du gaz, nous avons fait varier le temps de maintien à haute température et haute pression entre 3 secondes et 20 minutes, et mesuré son effet sur la résistivité trempée dans des fils, à pression constante de 5 kilobars, entre 830°C (figure 23) et 870°C (figure 24). Les résultats sont reportés schématiquement sur la figure 25 en incluant ceux obtenus à 850°C. Nous distinguerons deux zones dans l'évolution de la résistivité trempée, séparées par le temps t_2.

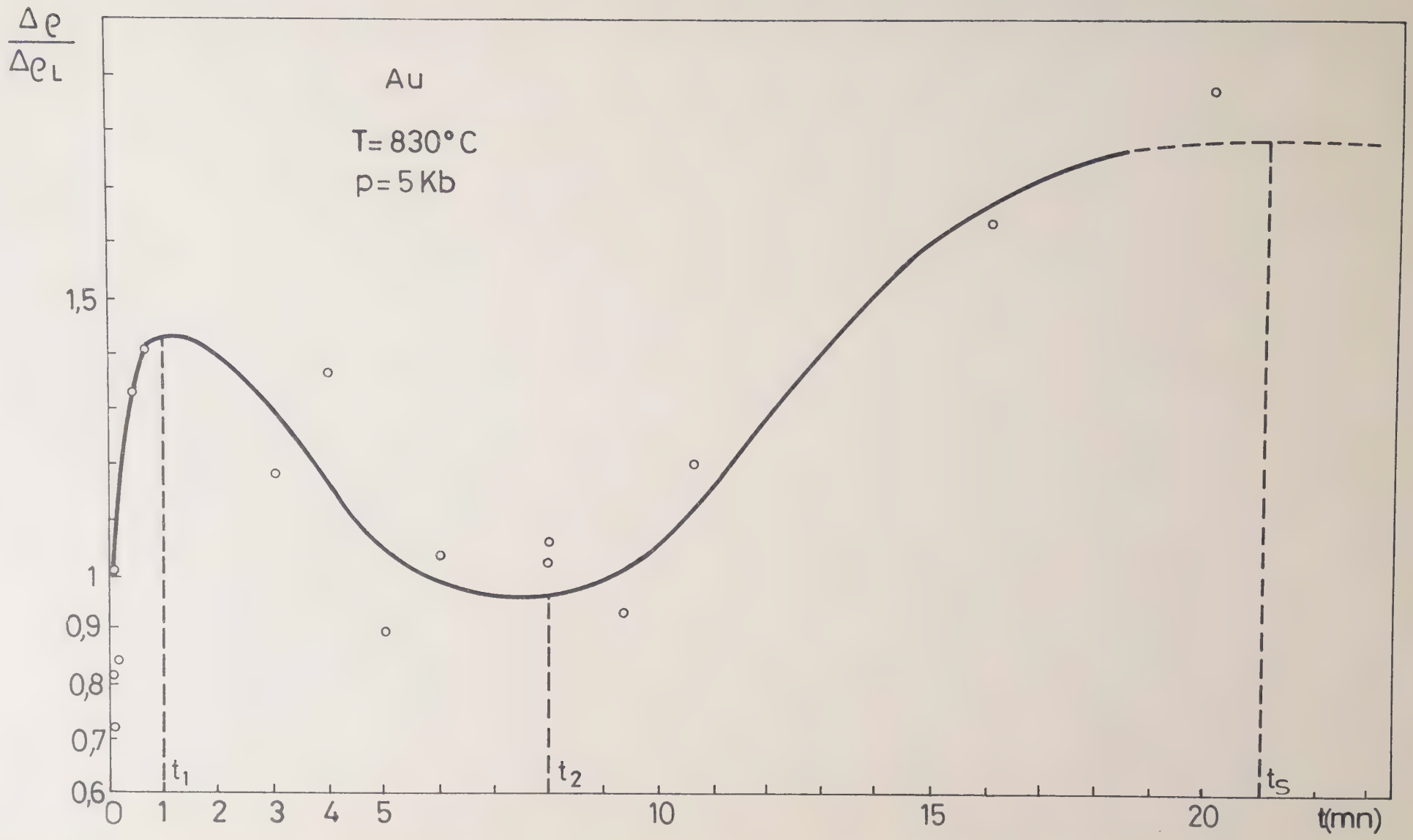


Fig. 23 - Influence du temps de chauffage à la température de trempe sur la résistivité trempée depuis 830°C dans l'or. $\Delta\rho_L$ est la résistivité due aux lacunes seules.

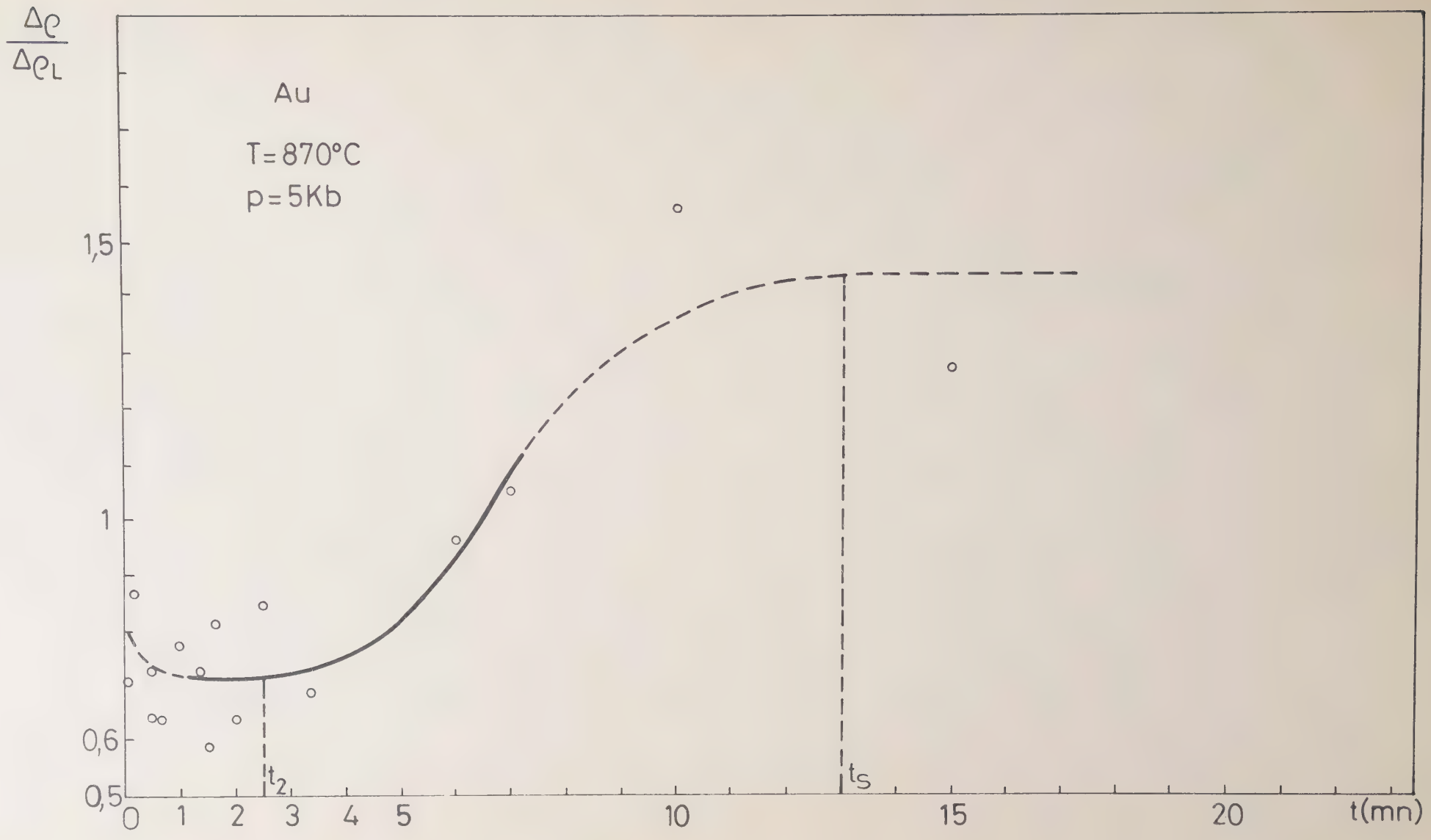


Fig. 24 - Même étude qu'à la figure 23, pour 870°C.

a) Evolution de la résistivité trempée pour des temps inférieurs à t_2.

Nous cherchons à expliquer essentiellement la diminution de résistivité, qui est observée directement à 850°C et 870°C et qui, à 830°C, est précédée d'une augmentation dont il nous faut aussi rendre compte.

Avant tout, il convient de rappeler une observation indiquée au paragraphe III.2 : pendant le temps correspondant au séjour habituel de l'échantillon à température ambiante, entre la fin de la décompression et la mesure de résistance électrique à 77 K, la diminution de résistivité est négligeable. Le défaut de résistivité trempée que nous observons est donc bien dû à un phénomène qui se passe soit pendant la trempe, soit pendant la décompression.

. 1ère cause possible

Lorsqu'on commence à chauffer l'échantillon, du gaz pénètre dans le réseau. A la lumière des résultats sur l'hélium dans le cuivre [74], [76] et l'aluminium [77], nous pouvons admettre que la dissolution d'hélium dans l'or se fait par migration de complexes hélium-lacune à partir des sources de lacunes, c'est-à-dire la surface libre ou bien aussi les dislocations ou les joints de grains, le long desquels les atomes de gaz peuvent migrer rapidement.

La concentration de ces complexes augmente, bien sûr, avec le temps de chauffage. A partir d'une certaine valeur des interactions peuvent se produire, soit au moment même du chauffage, soit au début de la trempe. Elles donnent lieu à la formation d'amas plus importants qui joueraient, pendant le reste de la trempe, le rôle de puits pour les défauts métastables. Ce phénomène de piégeage, augmentant avec le temps de chauffage, entraînerait un défaut croissant de résistivité trempée. A haute température ce défaut serait très vite important et se traduirait par une diminution observable dès les premiers temps de chauffage mesurés. Par contre, à plus basse température, on aurait le temps de le voir masqué d'abord par l'augmentation de résistivité propre aux petits complexes hélium-lacune. Le temps t_1 à 830°C

correspondrait au moment où les deux phénomènes se compensent.

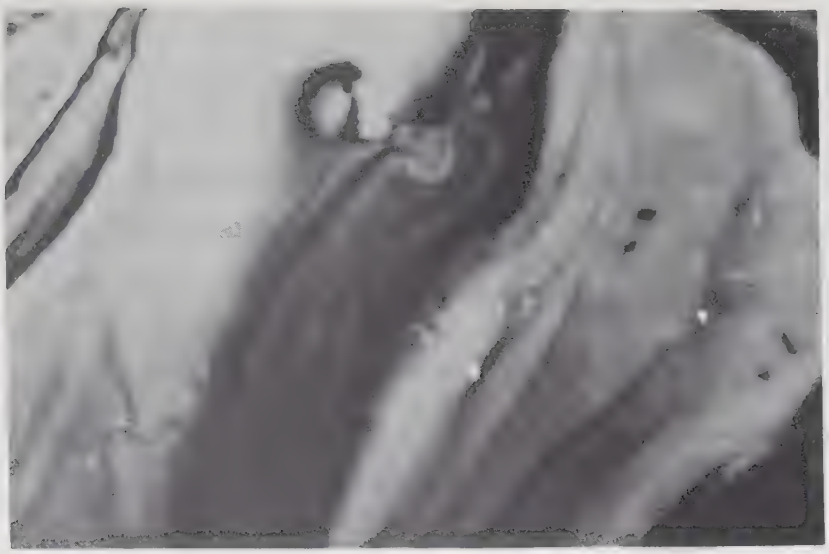
Ce phénomène de piégeage est comparable à celui auquel WOLFENDEN fait appel pour rendre compte d'observations sur l'hélium dans l'aluminium [99]. Ce métal, après implantation d'hélium en concentration de 6 a.p.m. environ est chauffé pendant plusieurs minutes à haute température (650°C) puis trempé. L'auteur observe des cavités dans le réseau. Il en conclut que des germes se sont formés au cours du chauffage précédant la trempe et ont grossi pendant la trempe par apport de lacunes. Ces amas ne seraient pas visibles dans notre cas parce que trop petits à cause d'un approvisionnement en lacunes insuffisant. En effet, alors que WOLFENDEN a chauffé à 0,99 T_f, nous n'étions qu'à 0,84 T_f.

Le mécanisme qui vient d'être invoqué n'est pas le seul possible. Et, de fait, il y a lieu de tenir compte de la présence de bulles sur les dislocations.

. 2e cause possible

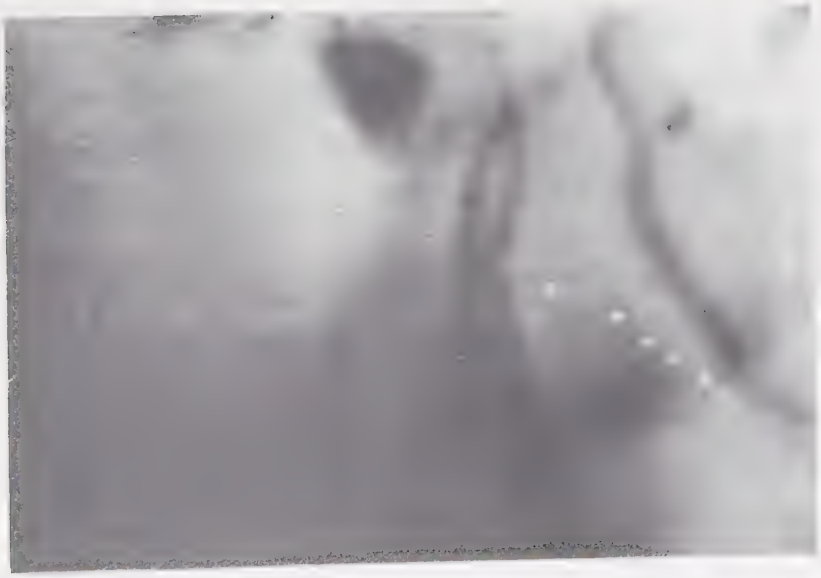
En préliminaire, il convient de souligner l'observation suivante (figure 26) : des bulles, telles que celles qui ont été décrites au paragraphe V.2.2, existent déjà, après trempe et décompression, au bout d'un court vieillissement à température ambiante. Ces bulles sont aussi disposées essentiellement en alignements sur des sous joints ou des dislocations. Ceci suggère la formation de petits amas sur les dislocations, amas qui joueraient le rôle de puits pendant la trempe ou la décompression et grossiraient au point de constituer des bulles visibles. La perte de lacunes qui en résulterait peut être estimée en calculant le nombre de lacunes nécessaires pour constituer une population de bulles voisine de celle qui a été observée. Nous trouvons 10°/$_o$ environ, ce qui est acceptable bien qu'un peu faible.

Si nous considérons que la croissance des bulles se fait pendant la trempe, il faut supposer que les lacunes aient le temps d'atteindre les dislocations. Cela n'étant pas réalisé, en l'absence de gaz, pour les vitesses de trempe considérées, il faudrait admettre que les germes produisent un champ de contraintes à longue distance pouvant entraîner un drainage



X 120 000

Vieillissement 30 mn à 20°C



X 120 000

Vieillissement 8 jours à 20°C

Fig 26

Or trempé depuis 850°C sous 6 Kb d hélium.

Les bulles existent déjà après un court vieillissement à 20°C

important. Cette explication ne peut être justifiée en l'état actuel.

Supposons maintenant que la croissance des bulles se fasse au moment de la décompression. A la fin de la trempe, la pression interne est :

$$P = p + \frac{2\gamma}{r}$$

où p est la pression extérieure. La décompression abaisse p de plusieurs kilobars à 1 bar, ce qui provoquerait une surpression dans la bulle et entraînerait des contraintes locales. Le rayon de la bulle aurait alors tendance à augmenter pour diminuer la surpression et le ferait par absorption de lacunes métastables, qui sont d'ailleurs légèrement mobiles à la température ambiante où se produit la décompression.

En fait, aucun schéma ne permet à lui seul de rendre compte, de façon certaine, des observations. Nous pensons que la réalité peut très bien être une combinaison de ces divers aspects. Des expériences nouvelles seraient très utiles pour essayer de préciser les mécanismes mis en jeu (voir V.3.2.).

b) Augmentation de résistivité trempée au-delà du temps t_2

On peut admettre que la limite supérieure de la résistivité trempée est atteinte lorsque la concentration du gaz atteint la solubilité à la température considérée, quel que soit le mécanisme envisagé pour l'augmentation à partir du temps t_2.

Cette augmentation de résistivité trempée peut être expliquée au moins de deux façons. Par exemple, si la densité des amas hélium-lacunes augmente avec la concentration en gaz, leur taille diminuant corrélativement, il est vraisemblable qu'ils deviennent plus résistifs et on peut admettre que l'augmentation de résistivité finit par surpasser la diminution liée à l'effet de piégeage.

Une autre explication est la suivante. Admettons que le piégeage se fasse sur les bulles situées aux dislocations ou aux sous-joints. Une saturation des dislocations en sites de nucléation est probable. Le temps t_2 correspondrait à cette saturation et un temps de chauffage supérieur laisserait apparaître une augmentation de résistivité trempée due à la présence de gaz en solution dans le réseau. Dans ce cas, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'enthalpie de migration du défaut, en comparant les temps t_s obtenus à 830°C et à 870°C sous 5 Kbars. Nous trouvons :

$$t_s^{830} \simeq 21 \text{ mn}$$

$$t_s^{870} \simeq 13 \text{ mn}$$

d'où :

$$H^M \simeq 1{,}3 \text{ eV}$$

En fait l'imprécision sur le tracé des courbes dans la zone finale fait que les temps t_s sont mal connus, ce qui entraîne une incertitude importante sur H^M. Ainsi en prenant une incertitude de $\pm$ 1 mn sur les temps indiqués nous trouvons que cela fait varier H^M dans l'intervalle :

$$0{,}96 - 1{,}64 \text{ eV}$$

Nous pouvons néanmoins comparer ce résultat aux ordres de grandeur que donnent les estimations théoriques dans le cuivre (cf. V.1.1.). La valeur déduite de nos expériences semble plus élevée que l'énergie de migration présumée de l'hélium en insertion. Elle serait toutefois inférieure à ce qu'on attend pour l'hélium en substitution. Cela pourrait aller dans le sens de l'existence d'un complexe hélium-lacune plus mobile que l'hélium. Nous pouvons faire le rapprochement avec le résultat de RUSSEL et HASTINGS dans le cuivre où une énergie de 0,96 eV est attribuée à un complexe hélium-lacune.

V.3.2. Perspectives d'étude

Le premier objectif devrait être de préciser si on a bien, après un chauffage à haute température et sous haute pression, du gaz en solution dans le réseau.

Une façon de s'en assurer serait de faire apparaître, après trempe, par un traitement convenable, des cavités ou des bulles qui devraient alors être observables dans le réseau même. Nous pouvons le faire pour des échantillons trempés après un traitement de très longue durée à 850°C sous haute pression. Nous pouvons aussi, après une trempe susceptible de donner des micro-bulles dans le réseau, chercher à faire croître ces microbulles en les alimentant en lacunes par des trempes répétées (ceci suppose que les germes ne soient pas détruits par ce traitement).

Si on admet la présence de gaz dans le réseau, nos résultats de résistivité électrique dans la zone des temps longs (20 mn environ) suggèrent une vérification. Ces résultats indiquent que la résistivité trempée due à l'hélium est au moins du même ordre de grandeur que celle des lacunes. La résistivité spécifique de l'hélium dans l'or n'est pas connue. Mais COST et JOHNSON [77] ont trouvé pour l'hélium dans l'aluminium 0,6 $\mu\Omega$-cm°/$_{o}^{-1}$. Cette valeur est assez nettement inférieure à la résistivité des lacunes. Si on admet un résultat semblable pour l'hélium dans l'or, on devrait donc s'attendre à une quantité d'hélium au moins de l'ordre de celle des lacunes, c'est-à-dire 10^{-4} fraction atomique ou plus. Il serait donc intéressant de faire des dosages d'hélium.

Enfin, il conviendrait également de viser des températures de trempe plus élevées. Le gaz dissous en quantité beaucoup plus importante devrait alors, en précipitant, absorber, par suite des interactions fortes, la plus grande partie des lacunes. Ceci devrait inhiber la formation de tétraèdres de faute d'empilement.

Il est aussi intéressant de chercher à préciser les mécanismes de formation et de croissance des bulles observées, ce qui aiderait, de plus à l'interprétation de nos résultats de résistivité trempée. Nous suggérons :

- pour tester le rôle des dislocations dans la germination des bulles, de tremper et d'observer des rubans monocristallins contenant peu de dislocations.
- pour préciser s'il y a ou non grossissement des bulles à la décompression, de faire des trempes directement à 77 K, avec mesures de résistivité avant et après la décompression.

L'étude de l'hélium dans l'or est donc, on le voit, loin d'être épuisée.

CONCLUSION

Notre travail montre que la détermination du volume de formation d'une lacune dans un métal au moyen de trempes sous hautes pressions de gaz, n'a de signification précise que dans des conditions expérimentales bien définies. Il convient en particulier de s'assurer que l'atmosphère de trempe ne perturbe pas le résultat.

Nous avons apporté, de plus, un soin particulier à maîtriser deux facteurs qui, dans ce genre d'expériences, peuvent entraîner une erreur appréciable en affectant la température de trempe : effet de la pression sur la loi résistance-température et fluctuations thermiques.

Nous avons mesuré, à deux températures différentes, le volume de formation d'une lacune dans l'or. Les valeurs obtenues sont concordantes. Nous avons aussi déterminé le volume de formation d'une lacune dans le platine. Cette grandeur n'avait pas encore été obtenue par une méthode directe. Le résultat indique que la relaxation locale du réseau autour d'une lacune dans le platine est environ deux fois plus faible que dans l'or.

D'autre part, les expériences réalisées nous ont permis, grâce à l'apport de la microscopie électronique et de la spectrométrie de masse, de mettre en évidence un phénomène très important. Il s'agit de la pénétration

d'hélium dans les échantillons d'or, dans certaines conditions de chauffage sous haute pression. La trempe ultra-rapide permet de retenir ce gaz en quantités de l'ordre de plusieurs atomes par million. De plus, des bulles résultant de sa précipitation ont pu être observées.

La réorganisation des défauts au cours du refroidissement influence de manière sensible, l'excès de résistivité retenu par la trempe. Nous avons abordé, à ce propos, des problèmes fondamentaux tels que l'état du gaz dans le métal, sa solubilité, ses interactions avec les lacunes ; nous nous sommes aussi intéressés à la nucléation des bulles et aux processus possibles de leur croissance.

Sur ce plan, notre étude n'est qu'une amorce. Mais elle semble constituer une ouverture prometteuse pour une meilleure connaissance du comportement de l'hélium, aussi bien dans l'or que dans le platine ou d'autres métaux.

ANNEXE I

INFLUENCE DE DEFAUTS MULTIPLES PRESENTS EN FIN DE TREMPE SUR LA VALEUR MESUREE DU VOLUME DE FORMATION DES LACUNES DANS L'OR

Soit $\Delta\rho$ l'excès de résistivité électrique retenu par une trempe depuis la température T sous la pression p. Ce terme est la somme des contributions de tous les défauts présents en fin de trempe. Soit C_j la concentration d'un défaut j autre qu'une monolacune L et ρ_j sa résistivité spécifique. Désignons par C_L et ρ_L les caractéristiques correspondantes des lacunes. $\Delta\rho$ s'écrit :

$$\Delta\rho = C_L\rho_L\left[1 + \sum_j \frac{C_j}{C_L}\frac{\rho_j}{\rho_L}\right] \qquad (1)$$

Le volume que l'on mesure, V^F_m, a pour expression :

$$V^F_m = - kT \left.\frac{\partial \log\Delta\rho}{\partial p}\right]_T \qquad (2)$$

Nous allons exprimer V^F_m, en fonction du volume de formation V^F des monolacunes qui, lui, s'écrit :

$$V^F = - kT \left.\frac{\partial \mathrm{Log} C_L\rho_L}{\partial p}\right]_T \qquad (3)$$

1. EXPRESSION DE $\Delta\rho$

1.1. Défauts présents en fin de trempe

Ils résultent des réarrangements de la population d'équilibre pendant la trempe. Pour obtenir des résultats quantitatifs, il convient d'écrire les équations qui décrivent ce réarrangement et de les résoudre

numériquement.

Nous utiliserons le calcul effectué par COTTERILL[10], pour un métal où les lacunes ont des caractéristiques voisines de celles des lacunes dans l'or :

- enthalpie de formation : 0,97 eV
- enthalpie de migration : 0,82 eV

Ce calcul prend en considération les monolacunes, les bilacunes, les trilacunes, les quadrilacunes, et les groupes lacune-impureté et bilacune-impureté. Il nécessite le choix de valeurs numériques pour diverses enthalpies de migration et de liaison et c'est ce choix qui est délicat.

Pour la bilacune, l'enthalpie de liaison choisie (H^B_{2L} = 0,2 eV) est intermédiaire entre les valeurs extrêmes publiées pour l'or : 0,1 eV et 0,4 eV. L'enthalpie de migration affectée à la bilacune (H^M_{2L} = 0,57 eV) a aussi une justification expérimentale [10]. Les valeurs pour les autres défauts sont "raisonnables".

Nous donnerons ici les résultats obtenus avec une concentration d'impuretés de 5.10^{-5} pour les températures de trempe de 600°C et 800°C. Ces résultats sont pratiquement insensibles à la vitesse de trempe entre 50.000°/s et 500.000°/s. Nous retiendrons les points suivants :

1 - Les proportions relatives des différents types de défauts obtenus en fin de trempe sont non pas celles qui existaient à l'équilibre à la température de trempe T_i mais approximativement celles qui existaient dans un état de quasi-équilibre à une certaine température critique T* qui varie légèrement d'un défaut à l'autre. Cette température est relativement basse par rapport à T_i :

$$T^* \simeq 0,5 \text{ à } 0,7\ T_i$$

2 - Les défauts prépondérants, outre les monolacunes (L), sont les paires lacune-impureté (L-i), les bilacunes (2L) et les groupes bilacune-impureté (2L-i). On peut négliger les trilacunes et les quadrilacunes. Les valeurs des rapports $\frac{C_j}{C_L}$ sont indiquées dans le tableau ci-dessous pour 600 °C et 800 °C, en posant $x_j = \frac{C_j}{C_L}$.

x_j / T(°C)	$\frac{C_{L-i}}{C_L}$	$\frac{C_{2L}}{C_L}$	$\frac{C_{2L-i}}{C_L}$
600 °C	$2,4.10^{-2}$	$7,0.10^{-4}$	$3,5.10^{-4}$
800 °C	$2,5.10^{-2}$	$7,8.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$

1.2. Résistivité des défauts

Les principales impuretés dans le métal que nous avons étudié étant le cuivre et l'argent, dont la structure électronique et la taille d'atome sont voisines de celles de l'or, nous ferons les hypothèses suivantes :

$$\rho_{L-i} \simeq \rho_L$$

$$\rho_{2L-i} \simeq \rho_{2L}$$

Pour la résistivité de la bilacune, posons :

$$\rho_{2L} = 2\rho_L(1 - \mu)$$

Les résistivités étant liées étroitement aux relaxations du réseau autour des défauts, le terme μ dépend de la différence de relaxation autour d'une lacune liée et autour d'une lacune libre. Cette différence a été estimée par JOHNSON et BROWN dans le cuivre [102] et trouvée égale, en relatif, à 2.10^{-2}.

On s'attend donc à une valeur de μ faible. μ a été estimé expérimentalement, à partir du phénomène transitoire observé, dans certaines conditions, au début d'un recuit isotherme après trempe de fils d'or [103]. La

valeur trouvée est : $\mu \simeq 5\%$. Il existe aussi une estimation par un calcul [104] qui donne, en négligeant les relaxations, $\mu \simeq 10\%$. Nous prendrons comme valeur $\mu = 20\%$, ce qui entraîne :

$$\rho_{2L} = 1,6\ \rho_L$$

$\Delta\rho$ s'écrit alors :

$$\Delta\rho \simeq \Delta\rho_L\left[1 + \frac{C_{L-i}}{C_L} + 1,6\left(\frac{C_{2L}}{C_L} + \frac{C_{2L-i}}{C_L}\right)\right] \qquad (4)$$

Avec les ordres de grandeur indiqués plus haut, la modification relative de $\Delta\rho_L$ ne dépasse pas 5%. Mais ce qui conditionne la valeur du volume de formation, c'est l'influence de la pression sur cette correction.

2. CALCUL DE V^F_m

Dans la suite, nous utiliserons la notation définie plus haut :

$$x_j = \frac{C_j}{C_L}$$

La relation (2) s'écrit, en tenant compte de (3) et (4) :

$$V^F_m = V^F - kT\,\frac{\partial}{\partial p}\left\{\mathrm{Log}\left(1 + x_{L-i} + 1,6\left[x_{2L} + x_{2L-i}\right]\right)\right\}_T$$

A moins de 5% près, nous trouvons :

$$V^F_m = V^F - kT\left[\left(\frac{\partial x_{L-i}}{\partial p}\right)_T + 1,6\,\frac{\partial}{\partial p}\left(x_{2L} + x_{2L-i}\right)_T\right] \qquad (5)$$

2.1. Calcul de $\left.\frac{\partial x_{L-i}}{\partial p}\right]_T$

A l'équilibre, x_{L-i} est donné par :

$$x_{L-i} = \frac{C_{L-i}}{C_L} = 12\ C_i\ \exp\frac{G^B_{L-i}}{kT}$$

où G^B_{L-i} est l'enthalpie libre de liaison lacune-impureté.

Comme la valeur du rapport en fin de trempe correspond à l'équilibre à la température critique T^*_{L-i}, il vient :

$$x_{L-i} = 12\ C_i\ \exp \frac{G^B_{L-i}}{kT^*_{L-i}} \qquad (6)$$

C_i est la valeur de concentration d'impuretés en fin de trempe. Elle est légèrement différente de la valeur initiale, la différence dépendant de la température de trempe. Mais la dépendance est faible et le rapport x_{L-i} est à peu près indépendant de T, comme cela apparaît au tableau de la page I.3.

La relation (6) entraîne alors :

$$\left.\frac{\partial x_{L-i}}{\partial p}\right]_T \simeq x_{L-i} \cdot \frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{G^B_{L-i}}{kT^*_{L-i}}\right]_T$$

En négligeant les variations de T^*_{L-i} avec la pression, nous pouvons écrire :

$$\left.\frac{\partial x_{L-i}}{\partial p}\right]_T \simeq \frac{x_{L-i}}{kT^*_{L-i}} \cdot \left.\frac{\partial G^B_{L-i}}{\partial p}\right]_T$$

Par définition $\left.\frac{\partial G^B_{L-i}}{\partial p}\right]_T$ s'appelle volume de liaison du défaut, V^B_{L-i}.

Il représente la différence entre la somme des volumes de formation de chaque défaut simple et celui de la paire :

$$V^B_{L-i} = V^F + V^F_i - V^F_{L-i}$$

Nous écrirons donc :

$$\left.\frac{\partial x_{L-i}}{\partial p}\right]_T \simeq x_{L-i} \cdot \frac{V^B_{L-i}}{kT^*_{L-i}} \qquad (7)$$

2.2. Calcul de $\left.\frac{\partial x_{2L}}{\partial p}\right]_T$

x_{2L} s'écrit :

$$x_{2L} = 6\, C_L \exp \frac{G^B_{2L}}{kT^*_{2L}} \tag{8}$$

Par dérivation, en assimilant C_L à la concentration d'équilibre nous obtenons :

$$\left.\frac{\partial x_{2L}}{\partial p}\right]_T \simeq x_{2L}\left(\frac{V^B_{2L}}{kT^*_{2L}} - \frac{V^F}{kT}\right) \tag{9}$$

2.3. Calcul de $\left.\frac{\partial x_{2L-i}}{\partial p}\right]_T$

Le rapport x_{2L-i} peut s'écrire [105] :

$$x_{2L-i} = 18\, C_i C_{2L} \exp \frac{G^B_{2L-i} - G^B_{2L}}{kT^*_{2L-i}}$$

d'où :

$$\left.\frac{\partial x_{2L-i}}{\partial p}\right]_T \simeq x_{2L-i}\left[\left.\frac{\partial \log C_{2L}}{\partial p}\right)_T + \frac{V^B_{2L-i} - V^B_{2L}}{kT^*_{2L-i}}\right]$$

De même que nous avons supposé $\rho_{2L-i} \simeq \rho_{2L}$, nous prendrons :

$$V^B_{2L-i} \simeq V^B_{2L}$$

En explicitant $\left.\frac{\partial \log C_{2L}}{\partial p}\right]_T$ d'après (8), il vient :

$$\left.\frac{\partial x_{2L-i}}{\partial p}\right]_T = x_{2L-i}\left(\frac{V^B_{2L}}{kT^*_{2L}} - \frac{2V^F}{kT}\right) \tag{10}$$

Finalement les relations (7), (9) et (10) permettent d'écrire (5) sous la forme :

$$V_m^F = V^F\left[1+1,6(x_{2L}+2x_{2L-i})-x_{L-i}\frac{T}{T^*_{L-i}}\frac{V^B_{L-i}}{V^F} - 1,6(x_{2L}+x_{2L-i})\frac{T}{T^*_{2L}}\frac{V^B_{2L}}{V^F}\right]$$

D'après les résultats de COTTERILL, toutes les températures T^*_j sont voisines de 250°C. De plus, V^B_{2L} a été estimé par un calcul dans le cas du cuivre [102] :

$$V^B_{2L} \simeq 0,02\ v_{at}$$

Nous admettrons cet ordre de grandeur pour l'or et nous prendrons aussi :

$$V^B_{L-i} \simeq V^B_{2L}$$

Finalement :

$$V_m^F = V^F\left[1 + 1,6(x_{2L}+2x_{2L-i}) - 0,02\frac{T}{T^*}(x_{L-i}+1,6\ x_{2L}+ 1,6\ x_{2L-i})\right]$$

Les valeurs numériques sont, d'après les résultats indiqués précédemment :

- à 600°C $\qquad V_m^F \simeq 1,001\ V^F$
- à 800°C $\qquad V_m^F \simeq 1,016\ V^F$

ANNEXE II

ESTIMATIONS DE LA DILATATION THERMIQUE DES LACUNES DANS LES METAUX PURS

Soit un métal de volume V soumis à la température T et à la pression P.

On définit comme suit le coefficient de dilatation thermique à pression constante α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\Big]_p$$

Par anàlogie, on définit le coefficient de dilatation thermique α_L d'une lacune par l'expression :

$$\alpha_L = \frac{1}{V^F} \frac{\partial V^F}{\partial T}\Big]_p$$

où V^F est le volume de formation de cette lacune.

Jusqu'à une date récente (1972), on prenait couramment $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 1$ (références [52] à [55]). Des résultats expérimentaux nouveaux obtenus pour le zinc [56] (1972) et le cadmium [57] (1973) permettent de penser que ces valeurs ne sont peut être pas générales : pour Zn entre 350 et 400°C, et pour Cd entre 250 et 320°C on trouve $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 15$. Un calcul atomistique avec un potentiel de Morse confirme cet ordre de grandeur dans le cas du zinc [58].

Nous allons ici donner deux estimations de $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ à partir de relations de thermodynamique et de relations empiriques.

1. UTILISATION DES VARIATIONS AVEC LA PRESSION DE L'ENTHALPIE DE FORMATION DES LACUNES H^F

Soit G^F l'enthalpie libre de formation et S^F l'entropie de formation d'une lacune. On a :

$$H^F = G^F + TS^F \tag{1}$$

La thermodynamique indique que :

$$\left.\frac{\partial G^F}{\partial p}\right]_T = V^F \quad \text{et} \quad \left.\frac{\partial S^F}{\partial p}\right]_T = -\left.\frac{\partial V^F}{\partial T}\right]_p$$

Introduisons ces résultats dans la dérivation de la relation (1) par rapport à la pression :

$$\left.\frac{\partial H^F}{\partial p}\right]_T = V^F[1 - \alpha_L T] \tag{2}$$

On sait que pour différents métaux de même structure on a une relation approximative de proportionnalité entre H^F et la température de fusion T_f [106]

$$H^F \alpha T_f \tag{3}$$

Nous admettrons que la variation de H^F avec p se fait pour l'essentiel par l'intermédiaire de T_f, ce qui entraîne :

$$\frac{1}{H^F}\left.\frac{\partial H^F}{\partial p}\right]_T = \frac{1}{T_f} \cdot \frac{dT_f}{dp} \tag{4}$$

La relation de Clapeyron appliquée à la fusion s'écrit, en désignant par V_f et H_f le changement de volume et le changement d'enthalpie par atome à la fusion :

$$\frac{1}{T_f}\frac{dT_f}{dp} = \frac{V_f}{H_f} \tag{5}$$

On a donc en tenant compte de (2), (4) et (5) :

$$V^F[1 - \alpha_L T] = H^F \frac{V_f}{H_f}$$

d'où :

$$\boxed{\frac{\alpha_L}{\alpha} = \frac{1}{\alpha T}\left[1 - \frac{H^F}{H_f} \cdot \frac{V_f}{V^F}\right]} \qquad (6)$$

2. UTILISATION D'UNE RELATION SEMI-EMPIRIQUE DONNANT LE VOLUME D'AUTODIFFUSION

Il existe, comme nous l'avons déjà signalé (cf. I.2.), plusieurs expressions semi-empiriques du volume d'autodiffusion V^A. L'idée est d'en déduire V^F en prenant :

$$V^F \simeq 0{,}8\ V^A$$

et de calculer α_L par dérivation.

Il faut être très prudent dans cette démarche. En effet, les relations en question sont établies avec des hypothèses ou des approximations que peut justifier un plus ou moins bon accord avec l'expérience mais, dans la dérivation, les termes négligés peuvent avoir une contribution importante. C'est cette raison qui nous a conduit à ne pas utiliser, pour notre propos, toutes les relations connues.

Nous avons d'abord éliminé la relation de LAWSON [22]. En effet; cette relation s'écrit habituellement :

$$V^A \simeq \frac{\beta}{\alpha} S^A$$

où β est la compressibilité du métal et S^A l'entropie d'autodiffusion. Mais la relation rigoureuse est :

$$V^A = \frac{\beta}{\alpha - \alpha_G} S^A$$

α_G désigne le coefficient de dilatation thermique du métal à G^A constant. Ce terme a une définition purement formelle et la relation précédente sert en fait à la déterminer. Il est loin d'être négligeable. Dans l'or par exemple, on trouve que α_G est de l'ordre de 0,7 à 0,9 α.

Nous avons aussi renoncé à dériver la relation de RICE et NACHTRIEB [24] :

$$V^A = H^A \frac{V_f}{H_f} \tag{7}$$

où V_f et H_f ont la signification indiquée au paragraphe 1.

Notons que ce que nous allons dire s'applique aussi à la relation de SHERBY et col. [23] qui se déduit de la précédente en explicitant H^A sous la forme :

$$H^A = (17 + Z)\, kT_f$$

où Z est la valence du métal.
En fait, le calcul aboutissant à la relation (7) ne peut être développé qu'avec une hypothèse délicate :

$$\left.\frac{\partial \log D}{\partial (T_f/T)}\right]_T = \left.\frac{\partial \log D}{\partial (T_f/T)}\right]_{T_f}$$

Il reste les relations qui sont indiquées par KEYES aux références [25] et [25 bis]. Elles donnent toutes V^A sous la forme :

$$V^A = C\beta G^A$$

mais diffèrent par l'expression de C. Nous avons vérifié que la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux pour les métaux usuels est obtenue pour une valeur donnée par SLATER [25 bis] :

$$C = \frac{2}{9}\left(2\Gamma - \frac{1}{3}\right)^2$$

où Γ est la constante de Grüneisen du métal.

On a donc :

$$\underline{V^F \simeq 0{,}178\left(2\Gamma - \frac{1}{3}\right)^2 \beta G^A} \qquad (8)$$

C'est cette relation que nous avons dérivée.

Nous obtenons :

$$\alpha_L = \frac{4\Gamma}{2\Gamma - \frac{1}{3}} \left.\frac{\partial \log \Gamma}{\partial T}\right]_p + \frac{1}{\beta}\left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_p - \frac{S^A}{G^A}$$

Pour calculer $\left.\frac{\partial \log \Gamma}{\partial T}\right]_p$ nous avons utilisé la relation entre Γ, α, β et la chaleur spécifique à volume constant. Nous avons exprimé cette dernière dans l'hypothèse du solide de DEBYE. Le résultat est :

$$\left.\frac{\partial \log \Gamma}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{\alpha}\left.\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right]_p + \alpha - \frac{1}{\beta}\left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_p - \frac{\theta_D^2}{10\,T^2}\left[\frac{1}{T} + \alpha\Gamma\right]$$

En reportant cette expression dans l'égalité donnant α_L, on trouve :

$$\boxed{\frac{\alpha_L}{\alpha} = \frac{4\Gamma}{2\Gamma - \frac{1}{3}}\left[\frac{1}{\alpha^2}\left.\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p + 1 - \frac{\theta_D^2}{10\,T^2}\left(\frac{1}{\alpha T} + \Gamma\right)\right] - \frac{2\Gamma + \frac{1}{3}}{2\Gamma - \frac{1}{3}}\,\frac{1}{\alpha\beta}\left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_p - \frac{S^A}{\alpha G^A}} \qquad (9)$$

3. APPLICATION NUMERIQUE

Nous regroupons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus avec les relations (6) et (9) pour quelques métaux usuels.

Nous nous plaçons à pression atmosphérique et à une température T qui correspond aux expériences habituelles de trempe ou d'autodiffusion.

– Valeurs de $\left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_p$

Elles sont données par BRIDGMAN [10] dans la gamme 30°– 75°C. Pour l'or, où le résultat $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} < 0\right)$ est en désaccord avec les mesures de constantes

Métal	Au	Pt	Al	Ag	Cu	Cd	Zn	Remarques	Références
T°C	850	1200	500	850	930	290	380	-	-
$\alpha_T \times 10^5$	5,665	3,677	10,633	8,377	7,028	12,661	10,673	-	[59]
H^F(eV)	0,93	1,47	0,74 (1)	1,09 (1)	1,17 (1)	0,43 (2)	0,44 (3)	-	(1) [127] (2) [121] (3) [122]
H_f(eV)	0,13	0,20	0,11	0,12	0,13	0,06	0,08	-	[123] p. 332
$\frac{V_f}{v_{at}}$	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	-	[23]
$\frac{V^F}{v_{at}}$	0,50 a	0,67 a	a 0,65(1) b 1,04(2)	0,72 b (2)	0,73 b (2)	0,46 b (2)	0,35 b (2)	a Trempe HP b $V^F = 0,8\ V^A$	(1) [46] (2) tab II
$\frac{\alpha_L}{\alpha}$	4,8	4,5	6,8 4,2	4,0	4,7	5,6	4,1	Relation (6)	-
Γ	3,09	2,92	2,18	2,46	1,97	2,30	2,05	d'après C_v	[123] p. 412
$\left.\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right]_p \times 10^8$	2,4	1,05	9,3	4,2	2,85	16,2	7,8	-	[59]
$\Theta_D{}^K$	178	225	390	221	310	221	237	d'après C_v	[123] p. 369
$\left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]_p \times 10^{15}$	1,38	0,89	7,33	3,78	3,33	13,32	16,17	-	[107]
$\beta_T \times 10^{12}$	6,80	4,57	17,64	12,85	10,50	24,48	22,10	$\beta_T = \beta_{300} + (T-300)\frac{\partial \beta}{\partial T}$	[123] p. 300
S^A(k)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	-	[72]
H^A(eV)	1,81	2,92	1,54	1,91	2,04	0,82	1,00	-	[124] p. 1129
G^A(eV)	1,57	2,60	1,36	1,67	1,78	0,70	0,86	-	-
$\frac{\alpha_L}{\alpha}$	11,4	10,3	13,3	9,3	7,5	16,0	6,2	Relation (9)	-

TABLEAU IX : ESTIMATIONS DE LA DILATATION THERMIQUE D'UNE LACUNE DANS DIVERS METAUX

élastiques, ainsi que pour le cadmium, pour lequel β n'est donné qu'à une seule température, nous avons calculé directement $\frac{\partial \beta}{\partial T}$ à partir :

- de l'expression de β en fonction des constantes élastiques
- des variations de ces constantes élastiques avec la température

– Valeur de S^A

Etant donné le peu de concordance entre les estimations et les valeurs expérimentales, ainsi que la dispersion prohibitive de ces dernières, nous avons pris $S^A \simeq 2,5$ k selon la référence [72].

– Résultats

Les valeurs trouvées ne sont, bien sûr, que des ordres de grandeur.

D'une manière générale $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ est nettement supérieur à 1. Les valeurs moyennes sont :

– d'après la relation (6) $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 5$

– d'après la relation (9) $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 10$

En fait, la valeur de $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ obtenue avec la relation (9) dépend de S^A et si l'entropie d'autodiffusion est supérieure à 2,5 k, le résultat se trouve diminué.

Nous retiendrons comme ordre de grandeur raisonnable :

$$\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 5$$

Remarquons que même une forte valeur de $\frac{\alpha_L}{\alpha}$ ne correspond pas forcément à une variation de V^F avec la température qui soit aisément détectable expérimentalement. Cela dépend aussi de la valeur de α et de la sensibilité de l'expérience.

Avec $\frac{\alpha_L}{\alpha} \simeq 5$ et $\alpha \simeq 10^{-4}$ on trouve pour une variation de température de 100°C une variation relative correspondante de V^F de 5°/₀ qui est à la limite de précision d'une détermination expérimentale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] R.E. HOWARD et A.B. LIDIARD
Matter transport in solids, p. 181, dans Reports on Progress in Physics, vol. XXVII, 1964

[2] J. FRIEDEL
Les propriétés physiques des solides sous pression, p. 250
Actes du Colloque International du C.N.R.S. organisé à Grenoble, sept. 69. Editions du CNRS - Paris 1970

[3] J.D. ESHELBY
Solid State Physics, vol. 3, 1956 - F. SEITZ, D. TURNBULL
Academic Press

[4] A. BLANDIN, J.L. DEPLANTE, J. FRIEDEL
Proceedings of the International Conference on Crystal Lattice Defects, 1962 - Conference Journal of the Physical Society of Japon, vol. 18, Suppl. II, 1963

[5] W.M. SHYU, D. BRUST, F.G. FUMI
J. Phys. Chem. Solids - Pergamon Press 1967, vol. 28, p. 717-724

[6] H. KANZAKI
J. Phys. Chem. Solids, 1957, vol. 2, p. 24

[7] J.W. FLOCKEN, J.R. HARDY
Phys. Rev., Vol. 177 n° 3, janvier 1969, p. 1054

[8] J.W. FLOCKEN
Phys. Rev. B, vol. 2 n° 6, sept. 1970, p. 1743

[9] J.W. FLOCKEN
Phys. Rev. B, vol. 6 n° 4, août 1972, P. 1176

[10] D.E. TEMKIN
Soviet Phys., Solid State, vol. 11 n° 7, janvier 1970, p. 1614

[11] J.W. FLOCKEN
Phys. Rev. B, vol. 4 n° 12, décembre 1971, p. 4341

[12] J.R. HARDY
J. Phys. Chem. Solids, 1968, vol. 29, p. 2009

[13] R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI
Phys. Rev., vol. 117 n° 1, janvier 1960, p. 52

[14] R.M. EMRICK
Phys. Rev., vol. 122 n° 6, juin 1961, p. 1723

[15] R.M. EMRICK
Phys. Rev., vol. 122 n° 6, juin 1961, p. 1720

[16] B.J. BUESCHER, R.M. EMRICK
Phys. Rev. B, vol. 1 n° 10, mai 1970, p. 3922

[17] G. SCHOTTKY, A. SEEGER, G. SCHMID
Phys. Stat. Sol., 4, 1964, p. 419

[18] C.P. FLYNN
Phys. Rev., vol. 171 n° 3, juillet 1968, p. 682

[19] R.R. BOURASSA, D. LAZARUS, D.A. BLACKBURN
Phys. Rev., vol. 165 n° 3, janvier 1968, p. 853

[20] K. MUKHERJEE
Phil. Mag., 12, 1965, p. 915

[21] V.K. TEWARY
J. Phys. F : Metal Phys, vol. 3, avril 1973, p. 704

[22] A.W. LAWSON
J. Phys. Chem. Solids, vol. 3, 1957, p. 250

[23] O.D. SHERBY, J.L. ROBBINS, A. GOLDBERG
J. Appl. Phys., vol. 41 n° 10, septembre 1970, p. 3961

[24] S.A. RICE, N.H. NACHTRIEB
The Journal Chem. Phys., vol. 31 n° 1, 1959, p. 139

[25] R.W. KEYES
The Journal Chem. Phys., vol. 29 n° 3, 1958, p. 467

[25 bis] R.W. KEYES
The Journal Chem. Phys., vol. 32 n° 4, 1960, p. 1066

[26] P.W. BRIDGMAN
The Physics of High Pressure, p. 70 - G. BELL and SONS, London,1958

[27] F. DWORSCHAK, W. SASSIN, J. WICK, J. WURM
Jülich - 575 - FN, février 1969

[28] J.A. YTTERHUS, R.W. BALLUFFI, J.S. KOEHLER, R.W. SIEGEL
Phil. Mag., vol. 10 n° 103, juillet 1964, p. 169

[29] R.W. SIEGEL
Phil. Mag., vol. 13, 1966, p. 337

[30] R. LACROIX, P. MAGNIER
Mémoires scientifiques Rev. Métal., LXVI n° 2, 1969, p. 167

[31] J. POLÁK, L. KUNZ
Czech. J. Phys, B 21, 1971, p. 269

[32] H.F. STIMSON, J.F. SWINDELLS, R.E. WILSON
American Institute of Physics Handbook, 2e édition (Mac Graw Hill Book Company) - p. 4-2 et suivantes

[33] P.W. BRIDGMAN
The Physics of High Pressure, p. 268 - G. BELL and SONS, London, 1958

[34] D. L. DECKER, H.B. VANFLEET
Phys. Rev., vol. 138 n°1-A, avril 1965, p. A 129

[35] G. MARTIN
A paraître

[36] Y. QUERE
Thèse, Paris, 1961 (Rapport CEA n° 2116)

[37] R.P. HUEBENER, C.G. HOMAN
Phys. Rev., vol. 129 n° 3, février 1963, p. 1165

[38] R.M. EMRICK
Phys. Rev., vol. 188 n° 3, décembre 1969, p. 1157

[39] VAN BUEREN
Imperfections in Crystals - North Holland Publish Comp. Amsterdam 1960, p. 277

[40] R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI
Phys. Rev., vol. 125 n° 3, février 1962, p. 862

[41] R.W. SIEGEL
Phil. Mag., vol. 13, 1966, p. 359

[42] J.J. JACKSON
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii(Academic Press, New York 1965) p. 467

[43] A.S. BERGER, D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI
Acta Met., vol. 21 n° 2, février 1973, p. 123

[44] R.P. HUEBENER, C.G. HOMAN
Phys. Rev., vol. 129 n° 3, février 1963, p. 1162

[45] H.H. GRIMES
J. Phys. Chem. Solids, vol. 26, 1965, p. 509

[46] R.M. EMRICK, P.B. Mc ARDLE
Phys. Rev., vol. 188 n° 3, décembre 1969, p. 1156

[47] D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI
Phys. Rev ., vol. 139 n° 6 A, septembre 1965, p. A 1824

[48] J. DELAPLACE, J. HILLAIRET, C. MAIRY, Y. ADDA
Mémoires Scientifiques Rev. Métal, LXIII, n° 3, 1966, p. 282

[49] R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI
Phys. Rev., vol. 125 n° 3, février 1962, p. 865

[50] R.O. SIMMONS,R.W. BALLUFFI
Phys. Rev., vol. 125 n° 3, février 1962, p. 871

[51] R.M.J. COTTERILL
Phil. Mag. , vol. 6 n° 71, novembre 1961, p. 1351

[52] R.H. DICKERSON, R.C. LOWELL, C.T. TOMIZUKA
Phys. Rev., vol. 137 n° 2 A, 1965, p. A 613

[53] L.A. GIRIFALCO
Scripta Met., vol. 1, 1967, p. 5

[54] L.M. LEVINSON, F.R.N. NABARRO
Acta Met., vol. 15, 1967, p. 785

[55] A.S. NOWICK, G.J. DIENES
Phys. Stat. Sol., vol. 24, 1967, p. 461

[56] L.C. CHHABILDAS, H.M. GILDER
Phys. Rev. B, vol. 5 n° 6, 1972, p. 2135

[57] B.J. BUESCHER, H.M. GILDER, N. SHEA
Phys. Rev. B, vol. 7 n° 6, 1973, p. 2261

[58] H.M. GILDER, L.C. CHHABILDAS
Phys. Rev. Letters, vol. 26 n° 17, 1971, p. 1027

[59] AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS HANDBOOK - D.E. GRAY/Mc Graw Hill Book Comp., 1963, p. 4-66

[60] J.E. BAUERLE, J.S. KOEHLER
Phys. Rev., vol. 107 n° 6, septembre 1957, p. 1493

[61] R.H. DICKERSON, R.C. LOWELL, C.T. TOMIZUKA
Phys. Rev., vol. 137 n° 2 A, 1965, p. A 613

[62] M. BEYELER
Thèse - Paris, 1968

[63] J. FRIEDEL
Dislocations - International Series of Monographs in Solid State Physics, vol. 3 - Pergamon Press 1967, p. 211

[64] G. SCHOTTKY, A. SEEGER, G. SCHMID
Phys. Stat. Sol. 4, 1964, p. 419

[65] B.G. LAZAREV, O.N. OVCHARENKO
Dokl. Akad. Nauk SSSR 100, 1955, p. 875

[66] F.J. BRADSHAW, S. PEARSON
Phil. Mag., vol. 1, 1956, p. 812

[67] G.L. BACHELLA, E. GERMAGNOLI, A. GRANATO
J. Appl. Phys., vol. 30, 1958, p. 748

[68] A. ASCOLI, M. ASDENTE, E. GERMAGNOLI, A. MANARA
J. Phys. Chem. Solids, vol. 6, 1958, p. 59

[69] J.J. JACKSON
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii (Academic Press, New York 1965) p. 467

[70] J. POLÁK
Phys. Stat. Sol., vol. 21, 1967, p. 581

[71] AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS HANDBOOK - D.E. GRAY/Mc Graw Hill Book Comp., 1963, p. 4-46

[72] A. SEEGER, H. MEHRER
Dans "Vacancies and Interstitials in Metals" Proceedings of the International Conference held at Jülich, Germany, 23-28 sept. 68 - North Holland Publish. Comp. - Editeurs : A. SEEGER, D. SCHUMACHER, W. SCHILLING, J. DIEHL, p. 6

[73] R.M. EMRICK
Phys. Rev. B, vol. 6 n° 4, 1972, p. 1144

[74] D.E. RIMMER, A. H. COTTRELL
Phil. Mag., vol. 2, 1957, p. 1345

[75] W.D. WILSON, R.A. JOHNSON
Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, p. 375, Plenum Press, New York, 1972

[76] B. RUSSELL, I.J. HASTINGS
J. Nucl. Mat., vol. 17, 1965, p. 30

[77] J.R. COST, D.L. JOHNSON
J. Nucl. Mat., vol. 36, 1970, p. 230

[78] D.L. JOHNSON, J.R. COST
Proceedings of the 1973 International Conference on "Defects and Defect clusters in B.C.C. Metals and their alloys", 14-15-16 août 1973, Gaithersburg, Maryland (U.S.A.), p. 279

[79] M.W. THOMPSON
Defects and Radiation Damage in Metals, Cambridge Monographs on Physics, p. 50

[80] W.D. WILSON, C.L. BISSON
Phys. Rev. B, vol. 3 n° 12, juin 1971, p. 3984

[81] W. BAUER, W.D. WILSON
Radiation Induced Voids in Metals, Proceedings of the 1971 International Conference held at Albany, New York, 9-11 juin 1971, p. 230

[82] H.R. GLYDE, K.I. MAYNE
Phil. Mag., vol. 12 n° 119, novembre 1965, p. 997

[83] H.R. GLYDE, K.I. MAYNE
Phil. Mag., vol. 12 n° 119, novembre 1965, p. 919

[84] J.B. HOLT, W. BAUER, G.J. THOMAS
Radiation Effects, vol. 7, 1971, p. 269

[85] E.V. KORNELSEN
Radiation Effects, vol. 13, 1972, p. 227

[86] L.M. BROWN, D.J. MAZEY
Phil. Mag., vol. 10 n° 108, décembre 1964, p. 1081

[87] R.S. BARNES, D.J. MAZEY
Phil. Mag., vol. 5 n° 60, décembre 1960, p. 1247

[88] J. LETEURTRE, V. LEVY, Y. QUERE, Y. ADDA
Cinquième colloque de Métallurgie, les gaz dans les métaux, 26-27 juin 1961, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France

[89] V. LEVY, J. ANTOLIN, J. ESPINASSE, Y. ADDA
Rapport C.E.A. R 2529, juillet 1964, France

[90] G.W. GREENWOOD, A.J.E. FOREMAN, D.E. RIMMER
J. Nucl. Mat., vol. 4, 1959, p. 313

[91] M.G. BREBEC, V. LEVY, J. LETEURTRE, Y. QUERE, Y.ADDA
Colloque sur les effets des rayonnements dans les solides et les matériaux pour réacteurs, Venise, 7-11 mai 1962

[92] T. MORI, M. MESHII, J.W. KAUFFMAN
J. Appl. Phys., vol. 33 n° 9, septembre 1962, p. 2776

[93] M. MESHII
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" - Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii (Academic Press, New York 1965), p. 387

[94] I.A. JOHNSTON, P.S. DOBSON, R.E. SMALLMAN
Phil. Mag., vol. 17 n° 150, juin 1968, p. 1289

[95] I.A. JOHNSTON, P.S. DOBSON, R.E. SMALLMAN
International Conference on Vacancies and Interstitials in Metals, 23-28 septembre 1968, Jülich, Allemagne- Preprints of Conference Papers, vol. I, p. 140

[96] K.C. JAIN, R.W. SIEGEL
Phil. Mag., vol. 26 n° 3, septembre 1972, p. 637

[97] J. BENARD
L'oxydation des métaux, tome I, p. 355, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1962

[98] R.B. Mc LELLAN
J. Phys. Solids, vol. 34, 1973, p. 1137

[99] A. WOLFENDEN
J. Nucl. Mat., vol. 36, 1970, p. 218

[100] R.M.J. COTTERILL
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii (Academic Press, New York 1965), p. 97

[101] J.J. BURTON, D. LAZARUS
Phys. Rev. B, vol. 2 n° 4, août 1970, p. 787

[102] R.A. JOHNSON, E. BROWN
Phys. Rev., vol. 127 n° 2, juillet 1962, p. 446

[103] M. DE JONG, J.S. KOEHLER
Phys. Rev., vol. 129 n° 1, janvier 1963, p. 40

[104] H. BROSS, A. SEEGER
J. Phys. Chem. Solids, vol. 11, 1959, p. 115

[105] MASAO DOYAMA
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii (Academic Press, New York 1965), p. 206

[106] Ya. A. KRAFTMAKHER, P.G. STRELKOV
Dans "Vacancies and Interstitials in Metals" (cf. [72]),p. 70

[107] P.W. BRIDGMAN
The Physics of High Pressure, p. 160 - G. Bell and Sons, London, 1958

[108] M. BEYELER, D. LAZARUS
Z. Naturforsch, vol. 26a, 1971, p. 291

[109] A. SEEGER, D. SCHUMACHER
Dans "Lattice Defects in Quenched Metals" - Editeurs : Cotterill, Doyama, Jackson et Meshii (Academic Press, New York 1965) p. 27

[110] L.A. GIRIFALCO, V.G. WEIZER
J. Phys. Chem. Solids, vol. 12, 1960, p. 260

[111] H.H. GRIMES, J. H. RICE
J. Phys. Chem. Solids, vol. 29 n° 8, 1968, p. 1481

[112] I.M. TORRENS, M. GERL
Solid State Comm., vol. 7, 1969, p. 263

[113] A. SEEGER, E. MANN
J. Phys. Chem. Solids, vol. 12, 1960, p. 326

[114] L. TEWORDT
Phys. Rev., vol. 109 n°1, janvier 1958, p. 61

[115] R.A. JOHNSON
Phys. Rev., vol. 134 n° 5 A, juin 1964, p. A 1329

[116] H.B. HUNTINGTON
Phys. Rev., vol. 91, 1953, p. 1092

[117] H.B. HUNTINGTON, F. SEITZ
Phys. Rev., vol. 61, 1942, p. 315

[118] K.H. BENNEMAN, L. TEWORDT
Z. Naturforsch, vol. 15, 1960, p. 772

[119] K.H. BENNEMAN
Z. Physik, vol. 165, 1961, p. 445

[120] A. SEEGER, D. SCHUMACHER, W. SCHILLING
Dans "Vacancies and Interstitials in Metals", (cf. [72]), p. 70

[121] P. VOSTRÝ, J.P. SIMON, J. HILLAIRET
Phys. Stat. Sol. (b), vol. 50, 1972, p. K 75

[122] J.P. SIMON
Thèse, Grenoble, 1973

[123] F. SEITZ, D. TURNBULL
Solid State Physics, vol. 16, 1964, Academic Press, New York and London

[124] Y. ADDA, J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, 1966, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires

[125] W. DE SORBO
Phys. Rev., vol. 117 n° 2, janvier 1960, p. 444

[126] W. HERTZ, W. DÖNITZ, W. WAIDELICH, H. PEISL, G. VOGL
A paraître

[127] J.S. KOEHLER
Dans "Vacancies and Interstitials in Metals". Cf [72], p. 171